

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

С. В. НЕСТЕРЕНКО

Конспект лекцій

з дисциплін

«ЕЛЕКТРОХІМІЯ І ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ»

для студентів 3–5 курсів денної і заочної форм навчання

за напрямками підготовки 6.060101 – Будівництво,

6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси)

*(фахові спрямування «Водопостачання та водовідведення», «Теплопостачання
та вентиляція»)*

Харків

ХНУМГ ім. О. М. Бекетова

2017

Нестеренко С. В. Конспект лекцій з дисциплін «Електрохімія і захист від корозії» для студентів 3–5 курсів денної і заочної форм навчання за напрямками підготовки 6.060101 – Будівництво, 6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси) (фахові спрямування «Водопостачання та водовідведення», «Теплопостачання та вентиляція») /С. В. Нестеренко; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2017. – 104 с.

Автор: С. В. Нестеренко

Рецензент: канд. хім. наук, доцент ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
Т. Д. Панайотова

Затверджено на засіданні кафедри хімії. Протокол № 2 від 24.10.2017 р.

РОЗДІЛ 1

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

1.1 Основна термінологія

Згідно з міжнародним стандартом, ISO-8044 *корозія* – процес самодовільної фізико-хімічної взаємодії між металом і середовищем, який призводить до зміни властивостей металу (часто до втрати його функціональних характеристик), середовища або технічної системи, частинами якої вони є. Таким чином, характерні ознаки свідчать, що корозія:

- процес, хоча такий термін іноді не досить коректно застосовують і для позначення ефекту пошкодження, тобто вже наслідків корозії (наприклад, «поверхня деталі вкрита корозією»);
- процес самодовільний, завжди негативного забарвлення, пов'язаний з погіршенням властивостей металів і виробів з них;
- має як об'єкт руйнування тільки метали і сплави, а не матеріали взагалі (не зовсім доречним буде вживання словосполучень типу «корозія бетону», «корозія гумового покриття»).

Середовище, що викликає корозію, називають *корозійним* або *агресивним*. Внаслідок взаємодії металу і корозійного середовища утворюються хімічні сполуки, які називають *продуктами корозії*, а зумовлені цією взаємодією зміни стану або властивостей окремих складових цієї системи – *корозійним ефектом*. Чинники, що впливають на швидкість, вид та розподіл корозії, називають *чинниками корозії* (факторами корозії). Чинники, пов'язані з природою металу (хімічний склад, структура, стан поверхні), називають *внутрішніми*, а зумовлені впливом корозійного середовища (склад, гідро- або аеродинамічні умови, тиск, температура, механічні навантаження) – *зовнішніми чинниками*.

Здатність металів протистояти корозійному впливу середовища називають *корозійною стійкістю* або *корозійним (хімічним) опором*.

Основною причиною корозії металів є їхня термодинамічна нестійкість у

середовищі, тому більшість металів у земній корі знаходиться в окисненому стані у вигляді різноманітних сполук.

Корозійні процеси перебігають на межі поділу фаз під час взаємодії твердої речовини (металу) з газом або рідиною, тому їх називають *гетерогенними*. Швидкість таких процесів залежить від властивостей твердої фази, агресивного середовища і особливостей стану міжфазової межі. Найпростіша схема гетерогенного процесу включає наступні етапи:

- транспортування речовин до поверхні поділу фаз;
- хімічну взаємодію;
- відведення продуктів з реакційної зони.

Кожен з етапів складається з елементарних стадій, сукупність та послідовність перебігу яких становить *механізм взаємодії*. Стадії можуть бути послідовними або паралельними, тому швидкість корозійного процесу буде визначатися швидкістю найповільнішої з послідовних стадій (яку називають *лімітуючою*) або найшвидшої з паралельних. Встановлення природи та параметрів такої стадії – ключове завдання корозійних досліджень, адже за рахунок впливу на хід визначальної стадії можна гальмувати корозійне руйнування в цілому.

1.2 Класифікація корозійних процесів

Для класифікації численних корозійних явищ використовують різні ознаки, найбільш значущими серед яких є:

- механізм реакцій взаємодії металу з середовищем;
- геометрія руйнування поверхні або об'єму металу;
- умови експлуатації та вид корозійного середовища;
- характер додаткових збурень, які впливають на метал водночас із дією корозійного середовища.

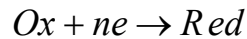
За механізмом взаємодії (рис. 1.2) розрізняють *хімічну* та *електрохімічну* корозію; окремо виділяють *мікробіологічну* і *радіаційну*.

Електрохімічну корозію можна спостерігати в електропровідних середовищах (в більшості випадків – у присутності вологи): у водних розчинах елект-

ролітів, в атмосфері під плівками вологи на поверхні, в ґрунті, розплавах електродів, коли на поверхні металу одночасно перебігають паралельні реакції, швидкість яких залежить від електродного потенціалу: *анодна* (іонізація металу M з переходом іонів у розчин електроліту)



і *катодна* (відновлення окисника Ox)



де Red – відновлена форма окисника.

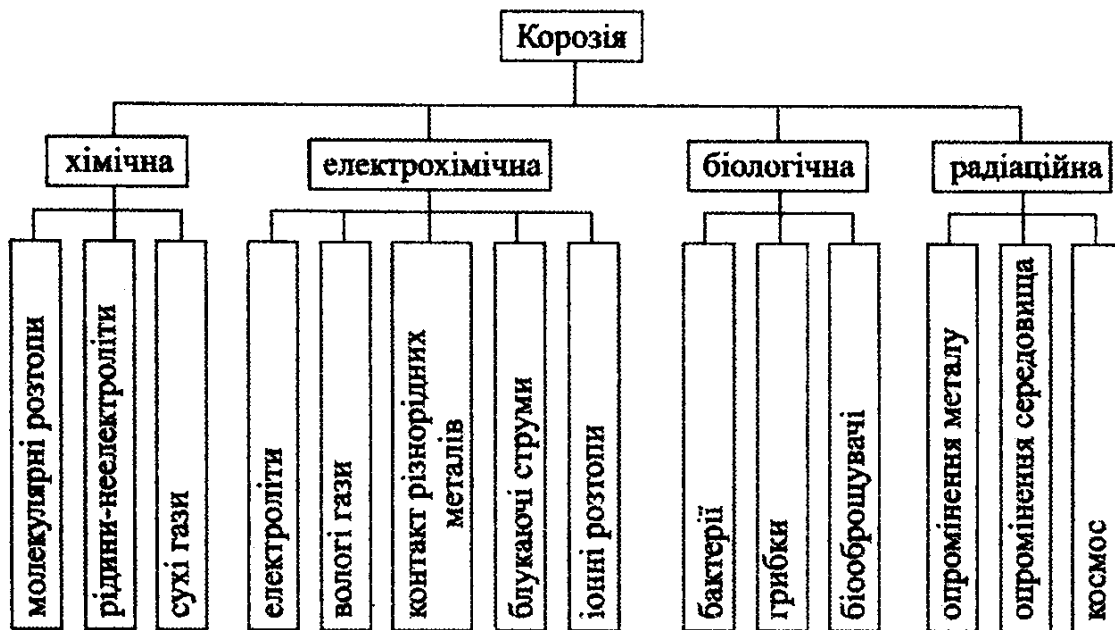


Рисунок 1.1 – Вплив умов реалізації на механізм корозійних процесів

Реакції (1.1) і (1.2) є супрженими, пов'язаними між собою балансом електричних зарядів: електрони, що вивільняються в процесі окиснення металу, переходять до окисника, який відновлюється. На поверхні металу або в об'ємі електроліту можлива взаємодія між продуктами анодної і катодної реакцій (*вторинні процеси*).

Хімічна корозія не супроводжується утворенням електричного струму і відбувається в одному акті безпосередньої взаємодії окисника та металу, коли відсутня можливість конденсації вологи на міжфазовій межі, наприклад



Біологічна корозія перебігає під впливом біологічних факторів, тобто мікро- (грибки, бактерії, найпростіші, лишайники) або макроорганізмів (рослини, тварини), які у своїй життєдіяльності ініціюють або каталізують реакції (1.1) і (1.2), споживають їх продукти та змінюють склад і природу середовища (зокрема рН), утворюють осад або плівки на поверхні металу і за рахунок цього впливають на перебіг реакції.

Радіаційна корозія має місце при опроміненні металу та корозійного середовища або однієї із складових.

За характером пошкодження поверхні металу або порушення його фізико-хімічних властивостей, незалежно від того, як відбувалася взаємодія з середовищем, корозійні руйнування поділяють на декілька видів.

Корозію називають *загальною* або *суцільною*, якщо нею охоплена вся поверхня металу. Суцільну корозію поділяють на *рівномірну* і *нерівномірну* залежно від глибини та площі корозійного руйнування поверхні металу (рис. 1.3).

При *місцевій (локальній)* корозії руйнуються окремі ділянки поверхні металу, і ступінь їхнього пошкодження неоднаковий. Корозія *плямами* відрізняється руйнуванням металу на порівняно невелику глибину (корозія латуні в морській воді), а корозія у вигляді *виразок* – більшою глибиною проникнення в шар металу (корозія сталі в ґрунті). *Точкова корозія (пітінг)* пов'язана з руйнуванням металу у вигляді точкових пошкоджень, які для тонкошарових виробів можуть перерости в наскрізні (корозія нержавіючої сталі в морській воді).

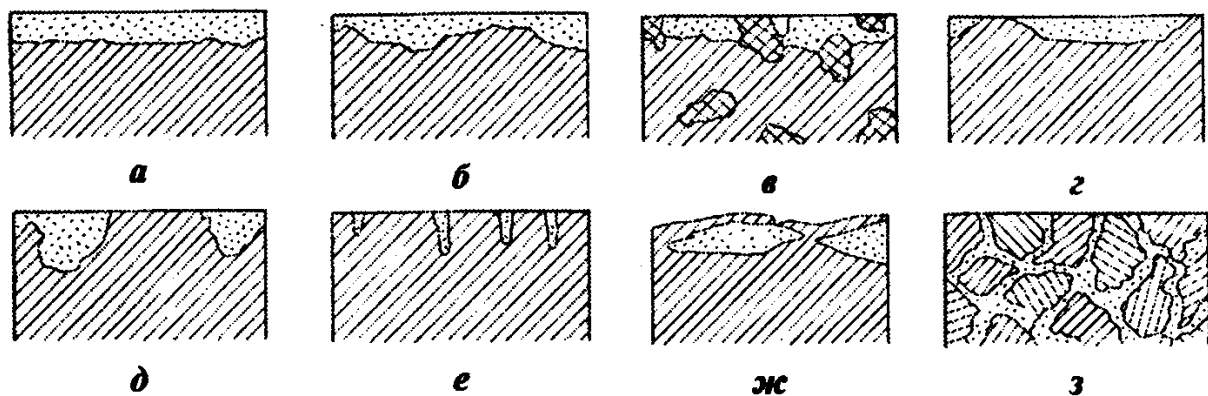


Рисунок 1.2 – Види корозійних пошкоджень: *а* – суцільна рівномірна; *б* – суцільна нерівномірна; *в* – структурно-вибіркова; *г* – плямами; *д* – виразкова; *е* – точкова (пітінгова); *ж* – підповерхнева; *з* – міжкристалітна

Щілинна корозія – непропорційне зростання швидкості руйнування металу під прокладками, у зазорах, нарізних з'єднаннях тощо. Вона розвивається на ділянках конструкцій, що знаходяться у щілинах. *Підповерхнева* корозія виникає, як правило, в умовах, коли метал руйнується переважно під поверхневими плівками, наприклад, під оксидними або іншими, а продукти корозії виявляються зосередженими всередині металу. Один із найбільш небезпечних видів корозії – *міжкристалітна*, яка, не пошкоджує зерен металу, але проникає вглиб за рахунок руйнування менш стійких меж зерен.

Місцева корозія більш небезпечна, ніж суцільна, бо значно знижує опір металів або призводить до утворення наскрізних дефектів у металевих виробах.

Вибіркова (селективна) корозія характерна для сплавів, які мають декілька структурних компонентів, і сплавів типу твердих розчинів. В першому випадку корозію називають *структурно-вибірковою*, а в другому – *компонентно-вибірковою*.

За умовами експлуатації та видом корозійного середовища (рис. 1.4) розрізняють:

атмосферну корозію – руйнування металу при температурі та вологості навколишнього середовища, в тому числі під дією газів, що забруднюють атмосферу (CO_2 , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl), частинок солі, вугільного пилу;

підземну корозію – руйнування металів в ґрунтах, що відрізняються хімічним складом, вологістю, ступенем аерації та поруватості;

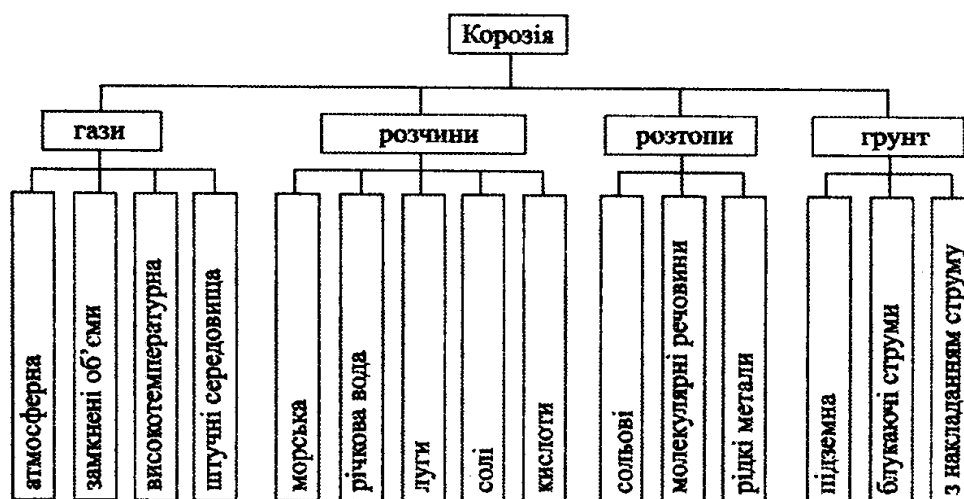


Рисунок 1.3 – Класифікація корозійних процесів за умовами експлуатації

морську корозію – руйнування металів у морській воді і морській атмосфері, що відрізняються високим вмістом хлорид-іонів, електропровідністю, широким іонним і газовим складом, суттєвим впливом біологічних чинників;

корозію в розплавах електролітів – солей та лугів, що призводить до корозійного руйнування металів і сплавів або зниження вмісту карбону у сталях залежно від складу середовища, його температури та наявності домішок.

Серед випадків корозії, що відрізняються за характером додаткового впливу, крім радіаційного, слід виділити:

корозійно-механічне руйнування (корозійне розтріскування, корозійна втома), що розвивається в зоні дії механічних навантажень;

корозія при терті (*фретинг-* та *ерозійна* корозія) – руйнування металу при одночасному впливі корозійного середовища і сили тертя;

кавітаційна корозія – при одночасному корозійному і ударному впливі агресивного середовища;

біметалева або *контактна* – корозійне руйнування металу, який знаходиться в електричному контакті з іншим металом;

корозія *під дією блукаючих струмів* – руйнування металів під впливом агресивного електропровідного середовища і джерел постійного струму високої напруги (наземний електротранспорт або поїзди метро, лінії електропередач або електрозварювальні апарати постійного струму, потужні електролізери).

1.3 Показники швидкості корозії

При обґрунтуванні критеріїв вибору конструкційних матеріалів для агресивних середовищ користуються результатами попередніх корозійних випробувань, які повинні дати відповіді на основні питання:

- як швидко перебігає корозія даного металу чи сплаву,
- який характер (суцільний чи локальний) мають корозійні пошкодження.

У випадку суцільної корозії, коли руйнуванню піддається вся поверхня металу, не існує принципових обмежень на застосування тих чи інших показників корозії, а їх вибір зумовлений лише зручністю визначення та доцільністю

використання. Наявність численної групи локальних видів корозії металів зумовлює необхідність застосування для їх характеристики таких показників, які б адекватно відбивали специфіку руйнування та її динаміку і були придатними для прогнозування надійності та терміну служби металу або виконаної з нього технічної системи. Приклади найпоширеніших показників наведено у табл. 1.1.

Значна кількість конструкційних металів і сплавів кородує в навколишньому середовищі за електрохімічним механізмом, тому для визначення швидкості суцільної корозії застосовують показники, серед яких у звичайних умовах (атмосфера, річкова та морська вода, розчини електролітів) найбільш доцільними є масовий, глибинний, струмовий та об'ємний.

Таблиця 1.1 – Види та показники корозії металів

Вид корозії	Показник корозії		
	Найменування	Позначення	Одиниця виміру
Поверхнева рівномірна	Втрата маси з одиниці площі поверхні	P_m	г/м ²
	Зменшення розмірів	l	мм, мкм
	Швидкість втрати маси	k_m	г/(м ² ·год), г/(м ² ·д)
	Швидкість зменшення розмірів	k_h	мкм/год, мкм/д, мм/рік
	Густина струму вільної корозії	k_j	А/м ²
Поверхнева нерівномірна	Глибина проникнення: • місцева • середня • максимальна	k_l $k_{l,cp}$ $l_{l,max}$	мкм, мм
	Коефіцієнт нерівномірності	$i = l_{l,max} / k_l$	-
	Ступінь ураження поверхні	x	%
Пітингова	Глибина пітинга максимальна	$l_{l,max}$	мм
	Кількість пітингів на одиниці поверхні	k_n	
Структурна	Глибина проникнення	l	мкм, мм
Міжкристалітна	Швидкість проникнення	k_h	мкм/год, мм/рік
Корозійне розтріскування	Критичне статичне навантаження	σ_c	Па
	Час до руйнування	τ_p	год, д
Корозійна втома	Критичне динамічне навантаження	σ_D	Па
	Кількість циклів до руйнування		-

Абсолютні їх значення залежать від природи металу, його фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей, тому зіставлення таких показників для різних металів не дає достатнього уявлення про корозійну стійкість. Для надання наочності та адекватного визначення корозійної стійкості металів її оцінюють у балах або групах стійкості, що базуються на застосуванні глибинного показника (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Десятибальна шкала корозійної стійкості металів

Група стійкості	Швидкість корозії, мм/рік	Бал
I. Дуже стійкі	<0,001	1
II. Вельми стійкі	0,001...0,005	2
	0,005...0,01	3
	0,01...0,05	4
III. Стійкі	0,05...0,1	5
	0,1...0,5	6
IV. Пониженостійкі	0,5...1,0	7
	1,0...5,0	8
V. Малостійкі	5,0...10,0	9
VI. Нестійкі	>10,0	10

Еквівалентність між такими показниками, як k_m , k_h та k_j) впливає з рівнянь

$$k_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t}; \quad (1.4)$$

$$k_h = \frac{h}{t}; \quad (1.5)$$

$$k_j = \frac{I}{S} \quad (1.6)$$

з урахуванням

$$\Delta m = m_1 - m_2; \quad (1.7)$$

$$\Delta m = S \cdot h \cdot \rho; \quad (1.8)$$

$$\Delta m = k_e \cdot I \cdot t, \quad (1.9)$$

де Δm – різниця початкової (m_1) та кінцевої (m_2) мас зразка, кг; S – площа поверхні зразка, що перебувала в контакті з середовищем, м²; t – тривалість випробувань, с; h – товщина шару металу, що розчинився за час випробувань,

m ; ρ – густина металу, кг/м^3 ; k_e – електрохімічний еквівалент металу, кг/Кл ;
 I – сила струму, А .

Якщо застосувати не системні (СІ), а технічно поширені одиниці виміру показників корозії та фізичних величин (табл. 1.3), то співвідношення матимуть вигляд, наведений у таблиці 1.4.

Таблиця 1.3 – Технічно поширені одиниці виміру величин,
застосовуваних при визначенні швидкості корозії

Величина	k_m	k_h	k_j	ρ	k_e
Одиниця виміру	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	мм/рік	А/м^2	г/см^3	$\text{г}/(\text{А} \cdot \text{год})$

Таблиця 1.4 – Співвідношення між показниками швидкості корозії

Показник	$k_m, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	$k_h, \text{мм/рік}$	$k_j, \text{А/м}^2$
$k_m, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	1	$\rho/8,76$	k_e
$k_h, \text{мм/рік}$	$8,76/\rho$	1	$8,76 k_e / \rho$
$k_j, \text{А/м}^2$	$1/ k_e$	$\rho/(8,76 k_e)$	1

РОЗДІЛ 2

МЕТАЛИ

Переважна більшість елементів періодичної системи (83 з 117) – це метали. Проте в техніці як основні конструкційні матеріали використовують лише деякі з них, зокрема залізо, *амоній*, мідь, нікель, титан. Хром і марганець через їхню недостатню пластичність, а молібден, тантал, ніобій і ванадій – через дефіцитність вживають, як легуючі добавки. Свинець, цинк, олово недостатньо міцні, тому їх застосовують як захисні покриття. Суттєво поліпшити властивості чистих металів можна якщо використовувати їх у вигляді сталей і сплавів. *Сплави* – це складні системи, що утворюються при кристалізації розплавів декількох хімічних елементів, як металів, так і неметалів.

Властивості металів і сплавів можна умовно поділити на 4 групи: фізичні, хімічні, механічні, технологічні.

До фізичних властивостей металів відносять: металічний блиск, питому густину, температури плавлення та кипіння, теплопровідність, електропровідність, теплоємність, магнітні властивості та інше.

Для всіх металів характерним являється металевий блиск, висока тепло та електропровідність, що зумовлені особливим типом зв'язку в металах. Висока рухливість електронів у металах призводить до високої тепло- та електропровідності, які зменшуються зі зростанням температури. Такий характер температурної залежності електропровідності називають «металевим».

За густиною метали поділяються на важкі $\rho > 5 \text{ г/см}^3$ та легкі $\rho < 5 \text{ г/см}^3$. За температурою плавлення метали поділяють на тугоплавкі $T_{\text{пл}} < 1300^\circ\text{K}$ і легкоплавкі $T_{\text{пл}} > 1300^\circ\text{K}$. У широкому діапазоні змінюється і міцність металів: від достатньо м'якого літію до дуже твердих хрому, вольфраму.

Хімічні властивості металів це здатність металів до окислення, взаємодія з кислотами й лугами, простими і складними речовинами, корозійна стійкість.

Механічні властивості металів – їх міцність, пластичність, в'язкість, а також пружність і твердість. Технологічні властивості – ковкість, рідко текучість, здатність до зварювання й обробки різальними інструментами.

Таким чином, метали і сплави, що їх використовують як конструкційні матеріали, повинні мати певний комплекс властивостей. Густина більшості металів, як і твердість, є досить значною, що свідчить про щільну структуру їх кристалів, тоді як пластичність і ковкість вказують на відсутність жорсткості будови. Отже, наявність залежності властивостей металів від будови кристалів зумовлює необхідність розглянути їх структуру.

2.1 Структура металів

Метали і сплави – це тверді *кристалічні* речовини, атоми або іони яких розташовані впорядковано (мають просторову когерентність). Коли енергія хімічного зв'язку набагато перевищує енергію теплового руху частинок, вони займають у просторі фіксоване положення, хоча і зберігають здатність коливатись з невеликою амплітудою навколо цих положень. Унаслідок цього утворюється речовина, здатна зберігати свою форму, що є характерною ознакою твердого кристалічного стану. На відміну від кристалічних *аморфні тіла* характеризуються наявністю лише ближнього порядку, тобто узгодженістю взаємного розташування окремих частинок. Через відсутність дальнього порядку аморфні тіла є ізотропними, а їх макроскопічні властивості без зовнішніх впливів не залежать від напрямку. В порівнянні з кристалом тієї самої речовини аморфні тіла мають більший об'єм і ентропію, а характерною їх ознакою є плавлення в деякому температурному інтервалі.

Для опису внутрішньої будови кристалів застосовують поняття *кристалічних ґраток*, що являють собою просторовий каркас, у вузлах якого розташовані частинки (атоми, іони, молекули). У вузлах кристалічних ґраток металів знаходяться позитивно заряджені іони. При утворенні таких кристалів атоми настільки зближаються, що відбувається перекривання хмар валентних електронів, унаслідок чого останні стають узагальненими і набувають можливість віль-

но переміщуватися по всьому об'єму кристала. В ідеальному випадку метали, як і всі кристалічні тіла, мають дальній порядок; їм притаманна глобальна структура, тобто розташування частинок є цілком прогнозованим на великих відстанях (аж до межі кристала).

Вузли у будь-яких кристалічних ґраток розташовуються в різних площинах, які називають *кристалографічними* (рис. 2.1) Найменший об'єм металу, який характеризує атомно-кристалічну будову в цілому, носить назву *елементарної комірки*, що являє собою паралелепіпед, простим переміщенням якого вздовж трьох напрямків можна побудувати просторові кристалічні ґратки. Кількісними характеристиками елементарної комірки є розміри її ребер (так званий *період* або *стала ґраток* і *кути* між її гранями).

Якщо вузли кристалічних ґраток розташовані тільки у вершинах паралелепіпеда, то ґратки називають *простими*, а якщо, крім цього, вузли знаходяться і в центрі основ паралелепіпеда – *базоцентрованими*. Якщо вузол присутній у центрі комірки, ґратки називають *об'ємноцентрованими*, а в разі присутності вузлів у центрі кожної з бокових граней – *гранецентрованими*. Для металів найпоширеніші такі типи кристалічних ґраток як кубічна об'ємноцентрована (ОЦК), кубічна гранецентрована (ГЦК) та гексагональна щільноупакована (ГЩУ).

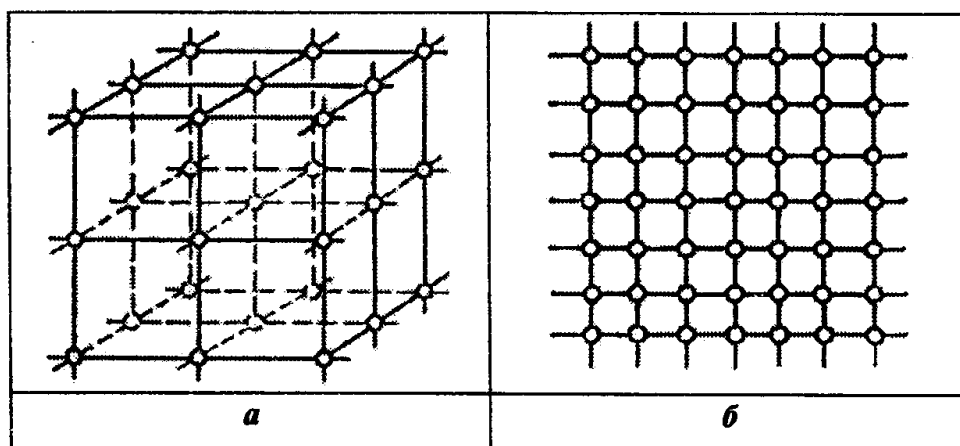


Рисунок 2.1 – Модель просторових кристалічних ґраток металу (а) та розташування атомів у площині (б)

В об'ємноцентрованих кубічних ґратках (рис.2.2а.) усі атоми розташовані у вершинах куба і центрі його об'єму. ОЦК мають такі метали: літій, натрій, калій, ванадій, хром, α -залізо, рубідій, ніобій, молібден, вольфрам тощо. Кубічні ґранецентровані ґратки (рис. 2.2б) при кристалізації утворюють алюміній, кальцій, γ -залізо, нікель, мідь, паладій, срібло, платина, золото та інші метали, атоми яких розташовуються у вершинах і центрах кожної з граней куба. Таким металам, як берилій, магній, кадмій, титан, кобальт, цинк, притаманне утворення гексагональних щільноупакованих ґраток (рис. 2в), елементарна комірка яких – шестигранна призма, у вершинах, центрах граней і всередині якої знаходяться атоми.

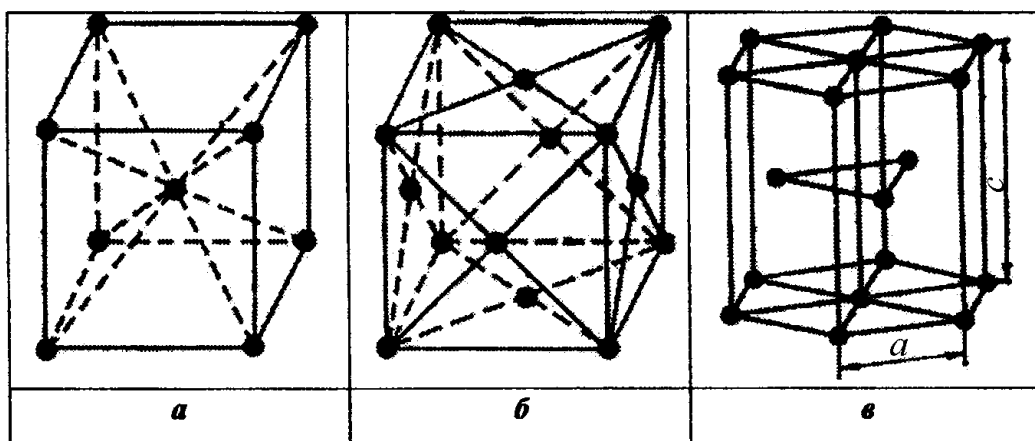


Рисунок 2.2 – Розташування атомів у ґратках ОЦК (а), ГЦК (б) та ГЦУ (в)

2.2 Хімічні властивості металів

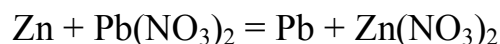
Основною хімічною властивістю металів є здатність їхніх атомів легко віддавати свої валентні електрони і переходити в позитивно заряджені іони. Типові метали ніколи не приєднують електронів, їхні іони завжди заряджені позитивно.

Тому що метали легко віддають при хімічних реакціях свої валентні електрони, типові метали є енергійними відновниками.

Здатність віддавати електрони проявляється у різних металів по-різному. Чим легше метал віддає свої електрони, тим він активніше, тим він більш енергійно вступає у взаємодію з іншими речовинами.

Взаємодія металів з розчинами солей інших металів

Зануримо шматочок цинку в розчин якої-небудь солі свинцю. Цинк починає розчинятися, а з розчину виділяється свинець. Рівняння реакції:



З рівняння видно, що ця реакція є типовою окисно-відновною реакцією. Сутність її зводиться до того, що атоми цинку віддають свої валентні електрони іонам двовалентного свинцю і перетворюються в іони цинку, а іони свинцю відновлюються і виділяються у вигляді металевого свинцю. Якщо діяти навпаки, тобто занурити шматочок свинцю в розчин солі цинку, то ніякої реакції не відбудеться. Це показує, що цинк більш активний метал, чим свинець, що його атоми легше віддають, а іони важче приєднують електрони, чим атоми та іони свинцю.

Витіснення одних металів з їхніх сполук іншими металами вперше було докладно вивчене російським ученим Бекетовим, який розташував метали за зменшенням їх хімічної активності в так званий “ряд витіснення”. В наш час ряд витіснення Бекетова має назву ряду напруг.

У таблиці 2.2 наведені значення стандартних електродних потенціалів деяких металів.

Таблиця 2.2 – Стандартні електродні потенціали металів

Электрод	$E^0, \text{В}$	Электрод	$E^0, \text{В}$
Li^+/Li	-3,02	Co^{2+}/Co	-0,28
Rb^+/Rb	-2,99	Ni^{2+}/Ni	-0,25
K^+/K	-2,92	Sn^{2+}/Sn	-0,14
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Sr^{2+}/Sr	-2,89	$\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$	0,00
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Na^+/Na	-2,71	Bi^{3+}/Bi	+0,23
La^{3+}/La	-2,37	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Mg^{2+}/Mg	-2,34	Cu^+/Cu	+0,52
Al^{3+}/Al	-1,67	Ag^+/Ag	+0,80
Mn^{2+}/Mn	-1,05	Pd^{2+}/Pd	+0,83
Zn^{2+}/Zn	-0,76	Hg^{2+}/Hg	+0,86
Cr^{3+}/Cr	-0,71	Pt^{2+}/Pt	+1,20
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Au^{3+}/Au	+1,42
Cd^{2+}/Cd	-0,40		

Символом Me^+/Me позначений метал Me , занурений у розчин його солі. Стандартні потенціали електродів, що виступають як відновники стосовно водню, мають знак “–”, а знаком “+” відзначені стандартні потенціали електродів, що є окисниками.

Якщо розташувати метали в ряд за зростанням їх стандартних електродних потенціалів, то ми одержимо електрохімічний ряд напруг металів: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

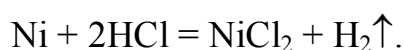
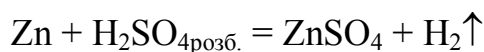
Ряд напруг характеризує хімічні властивості металів:

1. Чим менше електродний потенціал металу, тим сильніше його відновна здатність.
2. Кожен метал здатний витискувати (відновлювати) з розчинів солей ті метали, що розташовані в ряді напруг справа від нього.
3. Усі метали, що мають негативний стандартний електродний потенціал, тобто, що розташовані в ряді напруг зліва від Гідрогену, здатні витискувати водень з розчинів кислот (окрім сульфатної концентрованої та нітратної кислот).

Необхідно відзначити, що представлений ряд характеризує поведінку металів і їх солей тільки у водних розчинах і за кімнатної температури. Окрім того, потрібно приймати до відома, що висока електрохімічна активність металів не завжди означає його високу хімічну активність. Наприклад, ряд напруг починається літієм, тоді як більш активні в хімічному відношенні рубідій і калій розташовані справа від літію. Це пов'язано з винятково високою енергією процесу гідратації іонів літію в порівнянні з іонами інших лужних металів.

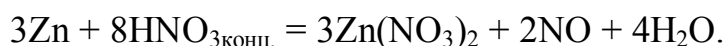
Взаємодія металів з розчинами кислот і лугів

Метали, що розташовані в ряду напруг до Гідрогену витискують водень з розбавлених розчинів сильних кислот (HCl , H_2SO_4 , HI , HBr):

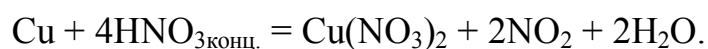


Метали, розташовані в ряду напруг після Гідрогену (Cu , Ag , Au), не взає-

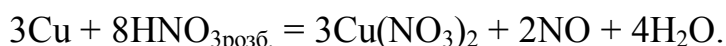
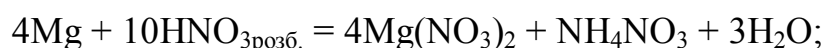
модіють з розбавленими розчинами кислот неокиснювального типу. Кислоти, що мають окиснювальні властивості (HNO_3 , HClO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$) при взаємодії з металами не виділяють водень, а відновлюються, в залежності від активності металу і концентрації кислоти, до різних продуктів. Так, нітратна кислота високої концентрації відновлюється активними металами (Mg, Zn та ін.) до оксидів Нітрогену NO, N_2O та Нітрогену (N_2):



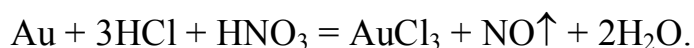
Неактивними металами (Cu, Ag та ін.) концентрована нітратна кислота відновлюється до оксиду Нітрогену(IV) (NO_2):



Розбавлені розчини нітратної кислоти відновлюються активними металами до N_2 і NH_3 , а неактивними металами – до N_2O і NO:



Деякі метали, наприклад, Au, Al, Cr, у розчинах нітратної кислоти можуть пасивуватися (покриватися захисною плівкою). Такі метали розчиняються в розчинах нітратної кислоти з добавками хлоридної кислоти. Суміш нітратної і хлоридної кислот (складу в об'ємних частках 1:3) називають «царською водкою».



Концентрована сульфатна кислота відновлюється неактивними металами (Cu, Ag та ін.) до SO_2 :



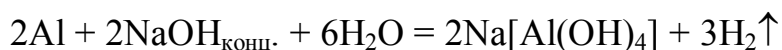
Активні метали відновлюють сульфатну кислоту до сульфуру і, навіть, до сірководню:



Метали головної підгрупи першої та другої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва не взаємодіють з лугами.

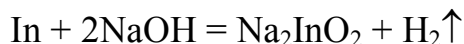
Амфотерні метали III – VI груп реагують з лугами та розчинами луг з утворенням солей та водню:





d – метали в розчинах луг пасивуються.

d – метали, що проявляють амфотерні властивості, можуть реагувати з розчинами лугів:



Деякі метали можуть реагувати з лугами тільки в присутності окисників.

2.3 Гальванічні елементи

Основні принципи, що лежать у основі дії гальванічних елементів, тісно пов'язані з особливістю кристалічної структури металів. Якщо занурити активний метал, наприклад, цинк у водний розчин його солі (ZnSO_4), то іони цинку почнуть переходити в розчин під впливом електростатичних сил, що діють з боку полярних молекул води. В зв'язку з цим метал, у якому залишається надлишок електронів, заряджається негативно, а розчин довкола металу – позитивно. (рис.2.1а). Кількість іонів цинку, що переходять у розчин, дуже мала. Негативний заряд, який виникає на металі, починає притягувати назад іони цинку. Так, через деякий час настає рівновага: кількість іонів, що залишають ґратку металу дорівнює кількості іонів, що повертаються на метал.

Цій рівновазі відповідає відповідний рівноважний електродний потенціал.

Іони, що перейшли до розчину не можуть розподілятися рівномірно в об'ємі розчину, а у наслідок електростатичного тяжіння до негативного зарядженого металу розташовуються близько до поверхні і утворюють подвійний електричний шар (рис. 2.3).

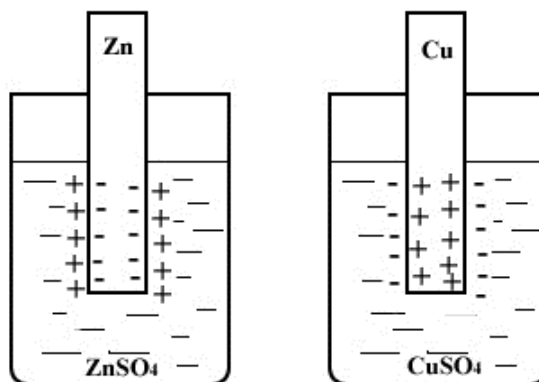


Рисунок 2.3

Для малоактивних металів рівноважна концентрація іонів набагато менша. Якщо занурити малоактивний метал (наприклад мідь) у розчин його солі (CuSO_4) з концентрацією більшою, чим рівноважна концентрація іонів міді, то частина катіонів перейде з розчину на електрод. Поверхня електрода заряджається позитивно, а розчин – негативно за рахунок залишкової кількості аніонів (рис. 2.3б).

Для того щоб порушити рівноважний стан подвійних електричних шарів, треба щоб у процесі переходу іонів активного металу в розчин його електрони перетікали на неактивний метал. Такі умови можна забезпечити в гальванічному елементі (рис. 2.4).

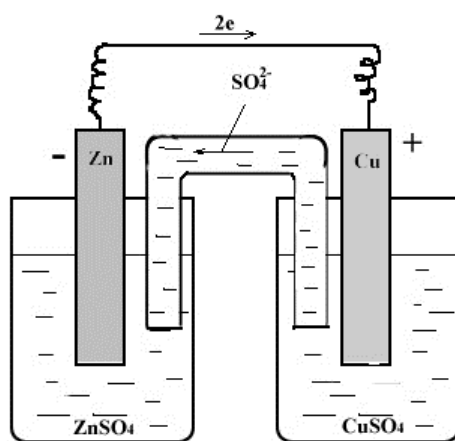


Рисунок 2.4

Якщо сполучити дві пластини (цинкову та мідну) провідником, то накопичені на цинку електрони будуть перетікати до мідної пластини. Таким чином цинк знову отримає можливість посылати все нові та нові кількості іонів цинку в розчин. На мідній пластині іони міді будуть розряджатися і виділятися у вигляді металічної міді. Цей процес відбуватиметься доти, доки не розчиниться весь цинк, або не буде використано всю мідну сіль (CuSO_4). Процеси, що відбуваються на мідно-цинковому гальванічному елементі можна відобразити такими рівняннями:

негативний електрод (анод) $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ анодний процес

позитивний електрод (катод) $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ катодний процес

$\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$ сумарний процес

Таким чином за рахунок протікання цієї окисно-відновної хімічної реакції в мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний стум).

Гальванічним (електрохімічним) елементом називається прилад для отримання електричного струму за рахунок електрохімічних реакцій.

Електрохімічний ланцюг є рівноважним за умови, що електрохімічна рівновага спостерігається на кожній фазовій межі, а різниця потенціалів ланцюга скомпенсована різницею потенціалів від зовнішнього джерела струму.

ЕРС – електрорушійна сила E (В) дорівнює різниці, електродних потенціалів його півелементів

$$E = \varphi_K - \varphi_A$$

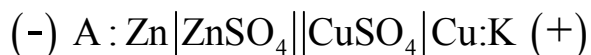
φ_K – потенціал катодного електроду (правий півелемент)

φ_A – потенціал анодного електроду (лівий півелемент)

Півелемент або електрод – це електрохімічна система, містить що найменше дві фази, одна з яких є провідником першого роду (металом), друга – провідником другого роду (розчином електроліту). В нашому випадку металева пластинка, занурена в розчин солі цього металу.

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самодовільно з позитивною роботою ($\Delta G < 0$). ЕРС ланцюга вважається позитивною, якщо катіони під час роботи ланцюга переходять у розчин від електрода, що записаний ліворуч (анода), у напрямку до електрода, що записаний праворуч (катода). В тому ж напрямку рухаються й електрони в зовнішньому ланцюгу. Таким чином, при записі елемента, лівий електрод завжди має потенціал менший ніж правий, а для електрохімічного ланцюга: ліворуч розташовують електрод, що має негативний потенціал; розчини обох електродів відокремлюють від металу однією вертикальною лінією. Контакт двох розчинів показують двома суцільними лініями, якщо між розчинами знаходиться сольовий місток. У такому разі потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів (дифузійний потенціал) зведено до мінімального значення і він

залишається сталим під час вимірювань. Отже, мідно-цинковий гальванічний елемент можна записати так:



За умовно-нульовий потенціал обрано потенціал стандартного водневого електрода (рис. 2.5):

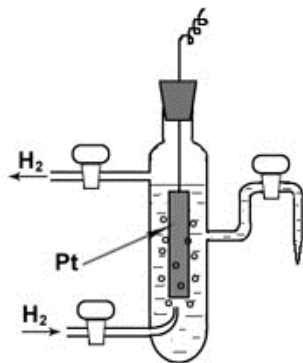


Рисунок 2.5

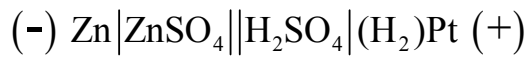
$\text{H}^+ | \text{H}_2 (p_{\text{H}_2} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}) \text{Pt}$ в якому активність (молярна концентрація) іонів водню в розчині дорівнює одиниці. Електродна реакція $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$.

Електродним потенціалом метала називається величина, що дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електрода і стандартного водневого електрода, що знаходиться в розчині з одиничною активністю (молярною концентрацією) іонів водню з тиском водню $1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Стандартний електродний потенціал металу відповідає потенціалу даного металу (електрода) в розчині з активністю (молярною концентрацією) іонів даного металу що дорівнюють одиниці. Наприклад для знаходження електродного потенціалу цинкового електроду треба скласти гальванічний елемент (рис. 2.6):



Рисунок 2.6



$$1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \quad 1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

ЕРС цього елементу, в якому відбувається реакція $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$, дорівнює $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.762\text{В}$.

Електродний потенціал півелемента, в якому відбувається окисний процес, наприклад $\text{Me}^{n+} + 2e^- \rightarrow \text{Me}$ розраховують за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c(\text{Me}^{n+}),$$

де $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – електродний потенціал метала

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал

R – газова стала

T – температура в К

F – число Фарадея

n – кількість електронів, що беруть участь у елементарному електрохімічному процесі.

Якщо взяти $\theta = 2.303 \frac{RT}{F}$, то при активності металу (молярній концентрації), що дорівнює одиниці отримаємо спрощене рівняння:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0.059}{n} \ln c(\text{Me}^{n+}), \text{ або при } 25^\circ\text{C:}$$

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{\theta}{n} \ln c(\text{Me}^{n+})$$

Так, для гальванічного елемента з метою знаходження стандартного електродного потенціалу цинку запишемо:

$$E = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$$

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c(Zn^{2+}), \text{ якщо}$$

$$c(Zn^{2+}) = 1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}, \text{ то маємо } E = 0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0$$

Якщо розмістити стандартні електродні потенціали металів, виміряних відносно стандартного водневого електрода, в порядку збільшення значення електродного потенціалу, то утворюється ряд напруг металів (табл. 1).

Теоретичне й практичне значення ряду напруг металів полягає в тому, що всі елементи в ньому розміщені в залежності від їх електрохімічних властивостей. Водень займає центральне положення. До нього зліва направо розміщені активні метали з негативними потенціалами. Після водню справа розміщені малоактивні метали з позитивними потенціалами. Основні висновки, які можна зробити виходячи з положення металу в ряді напруг:

1. Числові величини електродного потенціалу в ряді напруг для кожного металу є його стандартними потенціалами у вольтах, відносно стандартного водневого електрода, потенціал якого прийнято вважати таким, що дорівнює нулю.

2. Кожен метал цього ряду, що стоїть лівіше витискує всі метали, що стоять справа, з розчинів їх солей.

3. Метали, що стоять у ряду до водню витискують водень з розчинів неокиснювальних кислот.

Зробимо розрахунок ЕРС для гальванічного елемента:



$$0.1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \quad 0.01 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

$$E = \varphi_{Zn^{2+}/Zn} - \varphi_{Cu^{2+}/Cu};$$

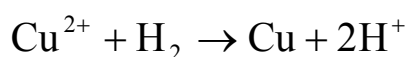
$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0.059}{2} \lg 0.01 = 0.34 - 0.059 = 0.28B;$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = -0.76 - 0.03 = -0.79\text{В};$$

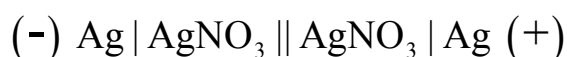
$$E = 0.28 - (-0.79) = 1.07 \approx 1.1\text{В}$$

Розрізняють гальванічні елементи:

а) хімічні, в яких ЕРС виникає внаслідок різної хімічної природи електродів. Під час їхньої роботи відбуваються хімічні перетворення компонентів. Наприклад, у гальванічному елементі



б) концентраційні елементи, що складаються з ідентичних за фізичним станом і хімічною природою учасників окисно-відновного процесу. Наприклад два, однакових метала, які занурено в розчин солі того ж метала, з різною концентрацією. Анодом є півелемент з меншою концентрацією розчину солі:



$$0.01 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \quad 0.1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

ЕРС виникає за рахунок дифузії іонів, а не за рахунок хімічної реакції.

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ

3.1 Основні причини корозії

Основна причина корозії металів і сплавів полягає у їх термодинамічній нестійкості. Термодинамічною характеристикою імовірності само довільного перебігу будь-якого хімічного процесу за даних умов є значення зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса) АС. Якщо ця зміна є негативною величиною ($\Delta G < 0$), корозійний процес у системі термодинамічно імовірний і відбувається самодовільно. Оскільки АС пов'язана зі стандартними потенціалами металу E_a^0 та окисника E_k^0 співвідношенням (6.1), для виконання умови $\Delta G < 0$ ΔE має бути позитивною величиною, а отже, $E_k > E_a$. Таким чином, необхідною умовою перебігу корозійного процесу є наявність у складі агресивного середовища такого окисника (який називають *деполяризатором*), потенціал відновлення якого більший за потенціал металу.

Для визначення потенціалу відновлення окисника необхідно знати, який компонент агресивного середовища буде деполяризатором. У водних розчинах, як правило, окисниками металів є гідроген-іони та розчинений кисень.

- Відновлення гідроген-іонів (*воднева деполяризація*) в нейтральному та лужному середовищах ($\text{pH} > 7$) перебігає за реакцією



а у кислому ($\text{pH} < 7$) $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$. (3.2)

- Відновлення розчиненого кисню (*киснева деполяризація*) відбувається в нейтральному і лужному середовищах за сумарною реакцією



а у кислому – за реакцією – $\text{O}_2 + 4e + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. (3.4)

- Рівноваги, пов'язані тільки з обміном електричними зарядами:

Рівноважні потенціали реакцій (3.1), (3.2), (3.3), (3.4) за такими рівнян-

нями:

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + 2,3 \frac{RT}{4F} \lg \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \right), \quad (3.5)$$

де p_{O_2} – парціальний тиск кисню. Якщо тиск дорівнює 101,325 кПа, для стандартних умов одержимо рівняння для наближеної оцінки потенціалу відновлення кисню:

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 1,23 - 0,059 \text{pH}. \quad (3.6)$$

Метали, електродний потенціал яких менший за рівноважний потенціал водневого електроду в даному середовищі, можуть кородувати з водневою та кисневою деполяризацією одночасно. Якщо ж потенціал металу більший за рівноважний потенціал відновлення гідроген-іонів, але менший за $E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}$, то метал кородує тільки з кисневою деполяризацією. Корозію благородних металів, потенціали яких більші за рівноважний потенціал відновлення кисню в даному середовищі, можуть викликати лише сильні окисники, що мають потенціал більш позитивний порівняно з потенціалом реакції (3.4). Таким чином, на основі зіставлення потенціалів металу і деполяризатора можна зробити висновок про імовірність корозійного процесу.

3.2 Діаграми E -рН (діаграми Пурбе)

Для оцінки термодинамічної можливості електрохімічної корозії і визначення стійкості металів у водних середовищах доцільно використовувати діаграми стану „метал / вода», що називають діаграмами Пурбе. Діаграми Пурбе являють собою залежність потенціалу реакції від рН середовища для електрохімічних систем в умовах рівноваги і дозволяють визначити імовірність перебігу тих або інших реакцій у даному середовищі. Вони враховують три можливих типи рівноваг у системі „метал / вода»:

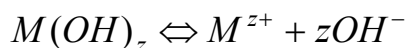
- рівноваги, пов'язані тільки з обміном електричними зарядами:



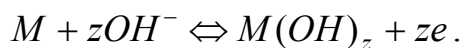
які визначаються лише значенням потенціалу металу і не залежать від рН сере-

довища;

- рівноваги, що залежать від рН середовища і потенціалу металу:



- рівноваги, які не пов'язані з обміном зарядами, а залежать лише від рН середовища:



Розглянемо застосування діаграми Пурбе для оцінки термодинамічної можливості корозійного руйнування заліза (рис. 3.1).

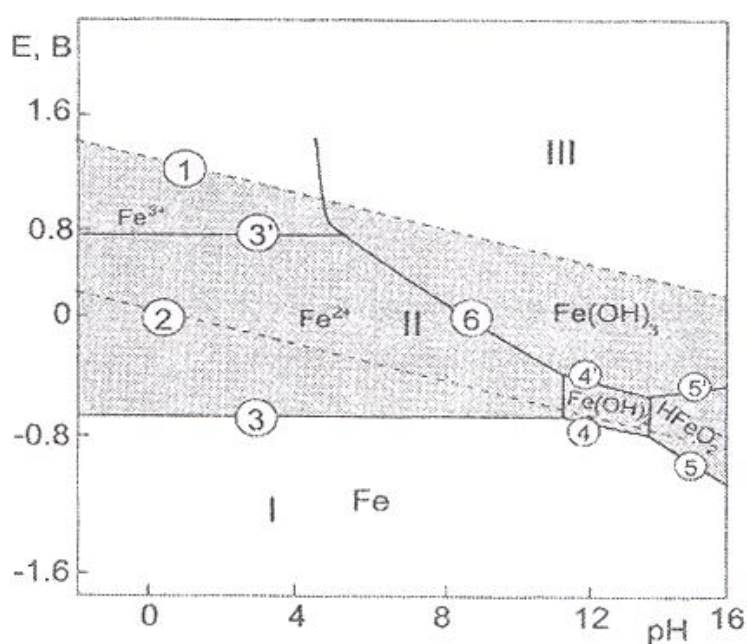
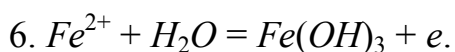
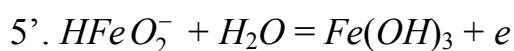
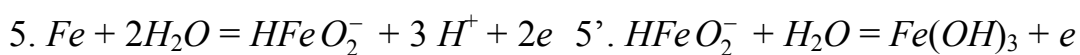
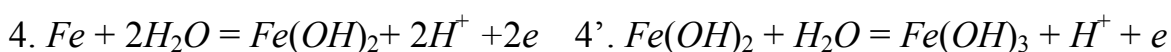
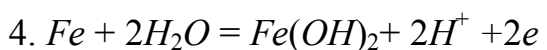
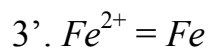
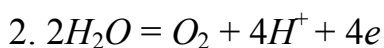
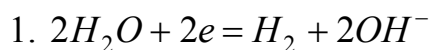


Рисунок 3.1 – Діаграма Пурбе (потенціал – рН) для системи $Fe - H_2O$ ($T = 298\text{ K}$)

Цифри на лініях відповідають наступним реакціям:



Виходячи з наведених найпростіших реакцій, якими, природно, не вичер-

пується вся їх сукупність, на діаграмі можна виділити три основних зони:

I – розчинення заліза є термодинамічно неможливим процесом при даних значеннях рН і потенціалів;

III – корозія з водневою і кисневою деполяризацією не відбувається, і метал є стійким, якщо відсутні більш сильні окисники з потенціалом, позитивнішим за потенціал відновлення кисню;

II – імовірне активне розчинення або корозія заліза з водневою і кисневою або тільки з кисневою деполяризацією. При цьому характер продуктів корозії залежатиме від рН середовища і значення потенціалу. Так, при корозії з водневою деполяризацією утворюються сполуки феруму (II), розчинні в кислому і сильно лужному середовищі, а з кисневою – переважно сполуки феруму (III), розчинність яких істотно нижча.

Таким чином, діаграми Пурбе дозволяють для кожного металу виявити області потенціалів і рН середовища, при яких він не кородує, а водночас й обґрунтувати застосування тих або інших засобів протикорозійного захисту.

Слід зауважити, що зробити висновок про швидкість корозійного руйнування металу на підставі аналізу лише термодинамічних даних неможливо, бо швидкість корозії, як і будь-якого іншого процесу, визначається співвідношенням значень рушійної сили (РС) і опору процесу R_n . Термодинамічною рушійною силою корозії є різниця потенціалів деполяризатора і металу ΔE , але при цьому швидкість корозійного процесу залежить від безлічі діючих водночас чинників, як внутрішніх, що характеризують природу і стан металу, так і зовнішніх, що відбивають склад агресивного середовища та умови перебігу процесу. Для встановлення швидкості термодинамічно можливого процесу необхідна інформація про механізм і кінетику супряжених (анодної та катодної) реакцій корозійного процесу.

3.3 Механізм виникнення електрохімічної корозії

Електрохімічна корозія виникає при контакті металу з розчином або розплавом електроліту, що містить деполяризатор. Поверхня будь-якого металу

або сплаву є гетерогенною і складається з безлічі ділянок, що різняться за фізичними і хімічними властивостями, тому при контакті з розчином електроліту такі ділянки набувають різних потенціалів. Внаслідок цього на поверхні металу формується мережа короткозамкнених мікрогальванічних елементів, причому ділянки з більш негативним потенціалом стають місцем окиснення металу, тобто анодними, а на ділянках з більш позитивним потенціалом (катодних) відбувається відновлення окисника (деполяризатора) (рис. 3.2). Теорія, що пояснює таким чином механізм виникнення корозійного процесу, була запропонована швейцарським хіміком де ла Рівом ще у XIX сторіччі й розвинута російським вченим Г.В.Акимовим. Головними причинами виникнення гетерогенності поверхні металу та мережі короткозамкнених мікрогальванічних елементів є неоднорідність металічної фази (наявність мікродомішок у металі, різних за товщиною і поруватістю плівок, анізотропія металічного кристалу); неоднорідність рідкої фази (різна концентрація іонів металу, середовища та кисню біля поверхні металу), неоднорідність зовнішніх умов (нерівномірність температурного або електричного поля) (табл. 3.1).

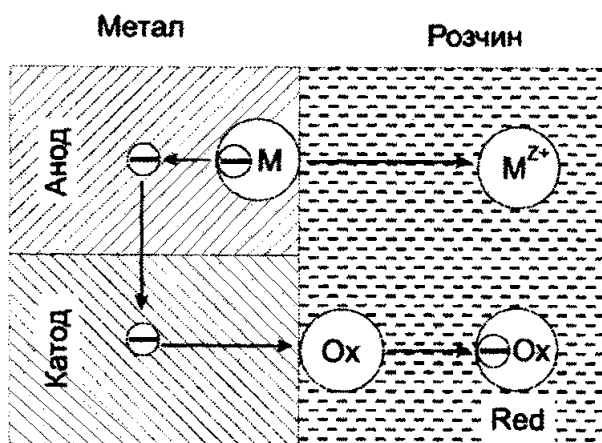
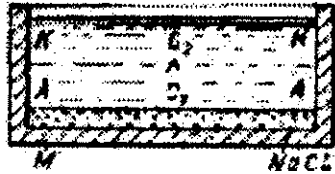





Рисунок 3.2 – Схема процесу електрохімічної корозії

Оскільки анодна і катодна реакції проходять одночасно і є супрже-ними, то уповільнення однієї з них гальмує іншу, а отже, і корозійний процес у цілому. Слід відзначити, що розподіл анодних і катодних ділянок на поверхні металу не є сталим і може змінюватись. Так, у процесі корозії можлива взаємодія продуктів окиснення та відновлення між собою, з електролітом, розчиненими в ньому газами й утворення вторинних продуктів корозії. Якщо ці продукти є важкорозчинними сполуками (гідроксиди, фосфати, карбонати), то вони ускладнюють доступ електроліту та деполяризатора до поверхні металу і зменшують імовірність виходу іонів металу з кристалічних ґраток.

Таблиця 3.1 – Причини виникнення електрохімічної гетерогенності поверхні „метал/електроліт” (типи корозійних гальваноелементів) за Н. Д. Томашоним

Тип гетерогенності		Розподіл анодних і катодних ділянок	
Неоднорідність металічної фази	Макро- та микровключення		Включення з більшим електродним потенціалом є катодами
	Неоднорідність сплаву		Ділянки сплаву, збагачені компонентом з більшим електродним потенціалом, є катодами
Неоднорідність поверхні Металу	Наявність меж зерен і зерен кристалітів	-	Меж зерен можуть бути і анодами, і катодами щодо зерен
	Вихід дислокацій на поверхню металу	-	Область виходу дислокації звичайно є анодом
	Анізотропність металевого кристалу	-	Різні грані монокристалів можуть бути і анодами, і катодами
Субмікроскопічна неоднорідність поверхні металу	Наявність різних атомів у твердому розчині	-	Атоми з меншими потенціалами є анодами
Неоднорідність захисних плівок на поверхні металу	Макро- і мікропори в оксидній плівці		Метал у порах є анодом
	Нерівномірний розподіл вторинних продуктів корозії на поверхні металу		Ділянки металу під продуктами звичайно є анодами
Неоднорідність внутрішніх напружень у металі	Нерівномірна деформація		Більш деформовані ділянки металу є анодами
	Нерівномірність зовнішніх навантажень		Більш напружені ділянки металу є анодами

Тип гетерогенності		Розподіл анодних і катодних ділянок	
Неоднорідність рідкої фази	Нерівномірний розподіл концентрації іонів металу біля поверхні		Ділянки, контактуючі з більш розведеним розчином, є анодами
	Нерівномірний розподіл концентрації індиферентних солей у розчині біля поверхні металу		Ділянки металу в контакті з більш концентрованим розчином іонів-активаторів є анодами, а іонів-пасиваторів – катодами
	Нерівномірний розподіл pH розчину біля поверхні металу		Ділянки металу в контакті з більш кислим розчином є катодами
	Нерівномірний розподіл концентрації кисню або іншого окисника біля поверхні металу		Ділянки металу в контакті з більш концентрованим розчином кисню або іншого окисника є катодами
Неоднорідність фізичних умов	Нерівномірний розподіл температури біля поверхні металу		Більш нагріті ділянки металу є анодами
	Нерівномірний розподіл енергії опромінення біля поверхні		Більш інтенсивно опромінені ділянки металу є анодами
	Нерівномірний розподіл зовнішнього електричного поля		Ділянки металу, де катіони виходять з електроліту, є анодами

3.4 Катодні реакції корозійного процесу

3.4.1 Воднева деполяризація

Воднева деполяризація є основним катодним процесом при корозії металів у кислих середовищах, для достатньо активних металів (магній, кальцій та ін.) – у нейтральних, а для амфотерних електронегативних металів (цинк, алюміній) – і в лужних. Така корозія відбувається при транспортуванні і зберіганні

кислот, кислотному травленні металів та в різних за складом середовищах для тих металів, потенціал яких менший за потенціал відновлення гідроген-іонів.

Виділення водню, що залежно від характеру середовища відповідає сумарним рівнянням (3.1) і (3.2), відбувається через послідовні стадії:

1. Дифузія і міграція гідратованих гідроген-іонів ($H^+ - H_2O = H_3O^+$) або дифузія молекул води до катодних ділянок поверхні металу.
2. Вхід гідроген-іонів до подвійного електричного шару.
3. Розряд (відновлення) гідроген-іона з утворенням адсорбованого атома водню за реакцією $H^+ + e \rightarrow H_{адс}$.
4. Рекомбінація атомів гідрогену в молекулу: $H_{адс} + H_{адс} \rightleftharpoons H_2$.
5. Утворення бульбашок водню і їх відрив від поверхні металу.

Встановлено, що для більшості металів стадією, яка уповільнює загальний процес, є перенесення заряду (стадія 3). Тільки для металів з низькою перенапругою водню (платина, паладій) (табл.8.2) стадією, що гальмує процес, може бути рекомбінація атомів гідрогену (стадія 4). Інші стадії (підведення гідроген-іонів до поверхні металу або відведення молекул газу) виявляють незначне гальмування внаслідок великої рухливості його іонів і можливості виділення водню у вигляді бульбашок, особливо, якщо процес проходить у кислому середовищі.

Таблиця 3.2 – Значення констант рівняння Тафеля для реакції виділення водню на металах ($T = 293 \pm 2$ K)

Метал	Кислі розчини		Лужні розчини		Метал	Кислі розчини		Лужні розчини	
	-a, В	-b, В	-a, В	-b, В		-a, В	-b, В	-a, В	-b, В
Ag	0,95	0,10	0,73	0,12	Mo	0,66	0,08	0,67	0,14
Al	1,00	0,10	0,64	0,14	Nb	0,80	0,10	-	-
Au	0,40	0,12	-	-	Ni	0,63	0,11	0,65	0,10
Be	1,08	0,12	-	-	Pb	1,56	0,11	1,36	0,25
Di	0,84	0,12	-	-	Pd	0,24	0,03	0,53	0,13
Cd	1,40	0,12	1,05	0,16	Pt	0,10	0,03	0,31	0,10
Co	0,62	0,14	0,60	0,14	Sb	1,00	0,11	-	-
Cu	0,87	0,12	0,96	0,12	Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11	Ti	0,82	0,14	0,83	0,14
Ge	0,97	0,12	-	-	Tl	1,55	0,14	-	-
Hg	1,41	0,114	1,54	0,11	W	0,43	0,10	-	-
Mn	0,80	0,10	0,90	0,12	Zn	1,24	0,12	1,20	0,12

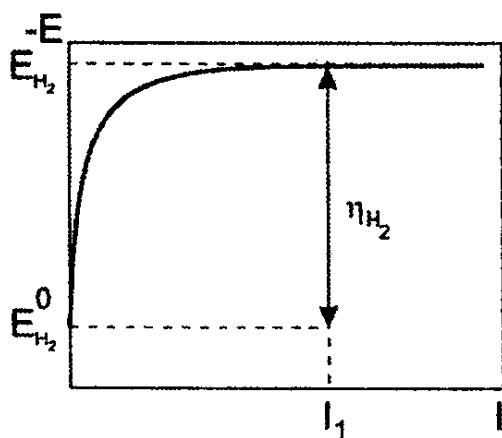


Рисунок 3.5 – Поляризаційна залежність відновлення H^+ -іонів $\eta(H_2)$ – перенапряга виділення водню

Зміна потенціалу при водневій деполяризації при швидкостях, більших за 50 мкА/см^2 , підкоряється напівологіфімічній залежності, а поляризаційна крива виділення водню (рис. 3.5) вказує на відсутність концентраційної поляризації.

Механізм реакції відновлення гідроген-іонів зумовлює особливості корозії з водневою деполяризацією.

- Внаслідок незначної концентраційної поляризації швидкість корозії практично не залежить від перемішування середовища.
- Швидкість корозії зростає зі зменшенням рН середовища.
- Швидкість корозії збільшується із зниженням перенапряги виділення водню на даному металі.
- Внаслідок утворення розчинних продуктів корозії, особливо у кислих і лужних середовищах, корозійний процес з часом не гальмується.

3.4.2 Киснева деполяризація

Киснева деполяризація можлива для металів, потенціал яких менший за потенціал відновлення кисню, тому більшість технічних металів кородує саме з кисневою деполяризацією.

Відновлення кисню відбувається через такі стадії:

1. Розчинення кисню повітря в електроліті.
2. Конвективне транспортування розчиненого кисню в об'ємі розчину.
3. Дифузійний перенесення кисню до поверхні металу.
4. Відновлення кисню за реакціями (3.3) або (3.4), які також перебігають у декілька стадій.
5. Дифузійне та конвективне видалення OH -іонів в об'ємі розчину. Відновлення кисню, на відміну від водневої деполяризації, через незначну його розчинність в електролітах гальмується стадією доставки (дифузією) до поверхні

металу. Кінетику процесів з кисневою деполяризацією відбиває поляризаційна залежність (рис. 3.6).

Якщо катодний процес перебігає з незначною швидкістю, а підведення кисню в зону реакції відбувається без істотного гальмування (наприклад, при перемішуванні розчину), то зміна потенціалу підкоряється напівлогарифмічній залежності, що відповідає ділянці 1 на рисунку 3.6. Однак у реальних умовах процес ускладнюється концентраційною поляризацією, що приводить до появи на кривій граничного дифузійного струму кисню OH^- ділянка 3 на рисунку 3.6, яка описується рівнянням (6.12). Залежність між струмом і потенціалом в умовах змішаної активаційно-концентраційної поляризації (ділянка 2) відповідає рівнянню (6.18). На ділянці 4 відбувається відновна реакція за участю двох деполяризаторів.

Виходячи з механізму процесу відновлення кисню, можна визначити особливості корозії з кисневою деполяризацією.

- Швидкість корозії визначається концентрацією кисню в електроліті, тому суттєво залежить від перемішування електроліту і зростає зі збільшенням рухливості середовища і ступеня його аерації.

- В умовах нерівномірної аерації поверхні металу спостерігається утво-

рення *пар диференціальної аерації* – на більш аерованих ділянках локалізується катодна реакція відновлення кисню, а на менш аерованих – переважно супряжена анодна реакція окислення металу, внаслідок чого останні посилено руйнуються.

- Швидкість корозії значною мірою залежить від площі катодних ділянок на поверхні металу.

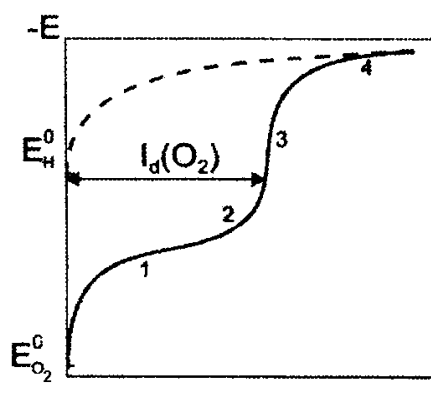


Рисунок 3.6 – Поляризаційна діаграма кисневої деполяризації:

$I_d(\text{O}_2)$ – граничний дифузійний струм,

$E^0(\text{H}_2)$ – потенціал початку виділення водню

- Коли відсутні перешкоди підведенню кисню (посилена аерація, інтенсивне перемішування електроліту) швидкість корозії залежатиме від природи металу, тобто перенапруги кисню.

- Швидкість корозії з часом зменшується внаслідок утворення на поверхні металу шару нерозчинних продуктів.

У деяких випадках супрятий катодний процес проходить як за участю розчиненого кисню, так і гідроген-іонів. Така *змішана киснево-воднева деполаризація* реалізується, зокрема, в кислих аерованих середовищах і є прикладом електрохімічних реакцій, для визначення контролюючих факторів яких доцільно використовувати діаграми Еванса. Загальна поляризаційна діаграма (рис. 3.7) з урахуванням омичної складової відбиває внесок окремих стадій у гальмування сумарного процесу.

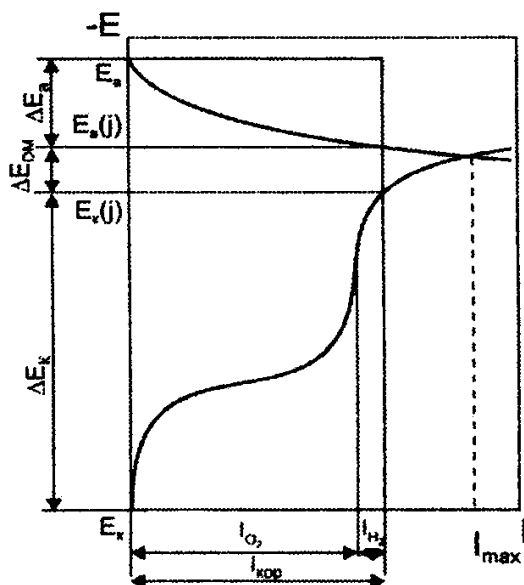


Рисунок 3.7 – Поляризаційна діаграма корозії зі змішаною воднево-кисневою деполаризацією: I_{kop} – струм корозії; $I(O_2)$ та $I(H_2)$ – густини струмів відновлення O_2 та H^+ – іонів відповідно

3.5 Внутрішні фактори корозії

Серед багатьох чинників, що впливають на швидкість і характер корозійних процесів, виділяють внутрішні та зовнішні фактори.

До *внутрішніх* факторів, які зумовлені природою і станом металу та його поверхні, відносять: термодинамічну активність, чистоту поверхні, схильність до переходу в пасивний стан, склад і структуру металів і сплавів, наявність у них механічних напруг та ін.

Розглянемо більш докладно ці фактори.

3.5.1 Природа металу

Положення металу в періодичній системі елементів не завжди дозволяє однозначно охарактеризувати його корозійну стійкість. Тим не менше спостерігаються певні закономірності, аналогічні законам зміни хімічних властивостей (див. рис. 5.1). До найбільш корозійно стійких металів відносять \wedge -елементи: осмій, іридій, платину, золото.

Критерій термодинамічної стійкості металу – значення його стандартного потенціалу, на жаль, також однозначно не обумовлює швидкості корозійного процесу. Причиною такої поведінки в багатьох випадках є явище пасивності, характерне для алюмінію та металів, які знаходяться в побічних підгрупах IV...VIII груп періодичної системи.

3.5.2 Пасивація металів

Схильність металів до пасивного стану – дуже важлива властивість, яка в більшості випадків відіграє визначальну роль у їх корозійному опорі за тих або інших умов. *Пасивністю* називають стан відносно високої корозійної стійкості в агресивному середовищі металу або сплаву, викликаний переважним гальмуванням анодної реакції окиснення металу, коли з термодинамічної точки зору метал є реакційно здатним.

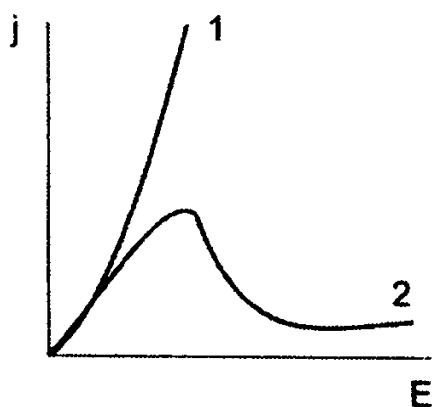
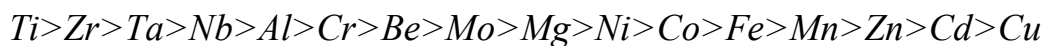


Рисунок 3.8 – Характер анодних поляризаційних залежностей металів, несхильних (1) та схильних (2) до пасивації

Можливість появи стану пасивності зумовлена характером залежності швидкості корозії (струму анодного розчинення) від потенціалу металу (рис. 3.8). Залежно від природи металу і складу середовища при анодній поляризації метал може або активно розчинятись, і швидкість процесу зростатиме при підвищенні потенціалу (рис. 3.8, крива 1), або після ділянки активного розчинення буде спостерігатись гальмування реакції (рис. 3.8, крива 2) і незалежність її швидкості від анодної поляризації.

Схильність металів до пасивації можна подати таким рядом:



з якого витікає, що із зростанням атомного номера елемента схильність до пасивації металів однієї підгрупи ПСЕ зменшується, наприклад:



Розглянемо докладніше поляризаційну залежність металу, що пасивується, і механізм виникнення пасивності. На залежності (рис. 3.9) можна виділити основні зони: I – активного розчинення металу, II – активно-пасивного стану, III – пасивного стану, IV – порушення пасивності.

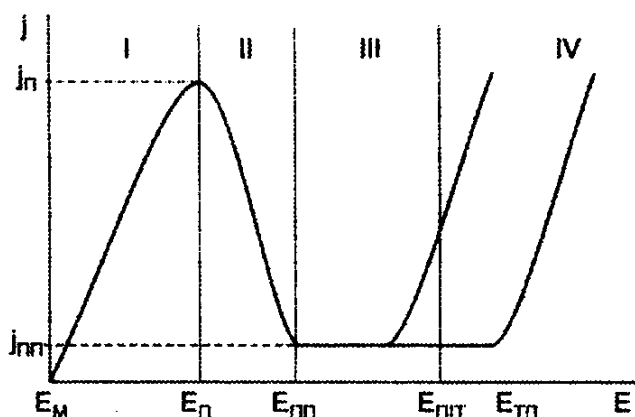
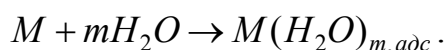


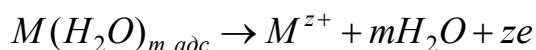
Рисунок 3.9 – Анодна поляризаційна залежність металу, що пасивується

Зона I обмежена значеннями рівноважного потенціалу металу E_M та *потенціалу пасивації* E_n і відбиває активне розчинення металу, коли при збільшенні потенціалу швидкість іонізації зростає. Потенціалу E_n відповідає максимальна густина струму j_n , яку називають *критичною густиною струму пасивації*. На ділянці II (між E_n і E_{nn}) відбувається зниження швидкості розчинення металу при зростанні потенціалу, а при досягненні *потенціалу повної пасивності* E_{nn} швидкість стає мінімальною і відповідає *густині струму повної пасивності* j_{nn} . Ділянка III характеризується незалежністю швидкості іонізації металу від його потенціалу в досить широкому інтервалі, тобто метал знаходиться у стані пасивності. Цілком істотно, що чим більш негативними є значення потенціалів пасивації і повної пасивності та меншим густина струму пасивації для металу, тим легше він переходить у пасивний стан.

Механізм виникнення пасивного стану складний, і для його пояснення висунуто декілька теорій. Відповідно до *плівкової теорії*, гальмування корозійного процесу відбувається за рахунок утворення на поверхні металу захисної плівки оксидів, гідроксидів або солей. Згідно з *адсорбційною теорією*, зниження швидкості іонізації металу досягається за рахунок насичення валентних орбіталей поверхневих атомів металу внаслідок утворення хімічних зв'язків з атомами кисню, що адсорбуються. *Адсорбційно-плівкова* теорія пояснює виникнення пасивності перебудовою поверхневого шару металу в процесі взаємодії з водним розчином електроліту. Цей процес починається з гідратації найбільш активних атомів металу полярними молекулами води з утворенням адсорбованих поверхневих комплексів:



У такому поверхневому комплексі молекули води з одного боку зв'язані з атомами металу, а з іншого – з компонентами розчину. Якщо міцність зв'язку „метал – компоненти розчину» є вищою (що спостерігається при негативних значеннях потенціалу металу), то руйнується зв'язок атома металу з кристалічними ґратками, і він переходить у розчин у вигляді гідратованого іона:



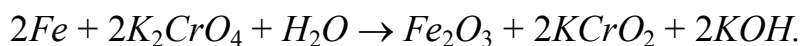
тобто відбувається активне розчинення металу. При зростанні потенціалу металу адсорбційний зв'язок зміцнюється, що врешті-решт приводить до розриву зв'язків у молекулі води:



Внаслідок перебігу реакції (3.15) поверхневі іони металу, зв'язані з адсорбованим киснем, втрачають реакційну здатність, і метал переходить у пасивний стан. Слід відзначити, що пасивуючий шар, який утворюється на поверхні металу, в початковий момент може бути не суцільним і за товщиною не перевищувати моношар. Це пояснюється тим, що пасивація починається з найбільш активних ділянок поверхні металу (дефектів і виступів кристалічних ґраток, виходу дислокацій тощо). Зазначені процеси відбуваються в зоні активно-

пасивного стану. Подальший розвиток процесу і накопичення на пасивній поверхні адсорбованого кисню приводить до утворення оксидної плівки, так що метал переходить у стан повної пасивності.

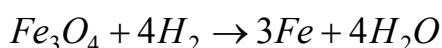
Пасивація металу відбувається як під дією середовищ-окисників, так і за рахунок анодної поляризації електричним струмом від зовнішнього джерела. До окисних середовищ відносять розчини $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $KClO_3$, концентровані кислоти (HNO_3 , H_2SO_4), аеровані водні середовища та ін. Деякі метали (алюміній, титан, магній) схильні до пасивації навіть у слабких окисниках, таких як річкова вода, вологе повітря. Окисник, який відновлюється на поверхні металу, зсуває його потенціал у бік позитивних значень, сприяючи процесу пасивації:



При зміні зовнішніх умов пасивний метал може знову перейти до активного стану, якому відповідає зона IV (рис. 3.9), що починається з *потенціалу нітінгоутлорення* (E_{nim}). Серед факторів, які викликають порушення пасивного стану металу, слід відзначити наступні:

- дія речовин-активаторів (депасиваторів) розчинення металу, до яких відносять:

- відновники пасивних оксидних плівок (H_2 , N_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$), наприклад

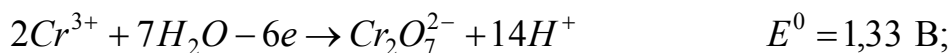
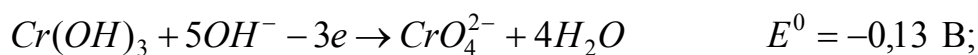


- іони-депасиватори (Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} та ін.), які сприяють руйнуванню оксидної плівки на поверхні металу внаслідок витіснення кисню, що приводить до виникнення небезпеки *нітінгової корозії* (ПК) при E_{nim} ;

- підвищення температури, під впливом якої погіршуються захисні властивості та суцільність пасивного шару;

- механічне пошкодження пасивних плівок;

- утворення при певних значеннях потенціалу (*потенціал перепасивації*, або *транспасивності*, E_{mn}) розчинних сполук металу більш високого ступеню окиснення:



- катодна поляризація металу від зовнішнього джерела струму (зокрема, блукаючі струми) або контакт пасивного металу з більш активним металом.

Поляризаційні залежності, що характеризують анодну поведінку металів, відомі для більшості конструкційних матеріалів та наведені у довідковій літературі. Тому є можливість апріорі оцінити імовірність пасивації даного металу, якщо є інформація про умови (склад середовища) його експлуатації.

3.5.3 Склад і структура металів і сплавів

Склад, структура, внутрішні напруження в металах визначають їхню схильність до корозії і характер процесів руйнування. Так, практично всі метали містять домішки, що зумовлює електрохімічну неоднорідність (гетерогенність) компонентів металу і його поверхні. Якщо домішки є катодними щодо основи, то корозія останньої посилюється. Наприклад, домішки заліза ($E^0 = -0,44 \text{ В}$) у кількості 0,01% збільшують швидкість корозії магнію ($E^0 = -2,34 \text{ В}$) у природних середовищах у 2...10 разів. Про можливий вплив хімічної чистоти металу на швидкість його корозії можна судити за такими даними про відносну швидкість корозії алюмінію в хлоридній кислоті залежно від його чистоти:

Чистота алюмінію, %	99,998	99,9	99,2
Відносна швидкість корозії	1	1000	30000.

Однак гетерогенність металу або сплаву не завжди викликає розвиток корозії. Можливі випадки, коли при роботі пари „основа (анод) – домішка (катод)” у початковий період швидкість корозії зростає, а з часом різко зменшується. Це характерно для металів, схильних до пасивації при анодній поляризації, тому наявність у сплаві невеликої кількості катодних фаз може бути доцільною. Анодні домішки, як правило, істотно не впливають на швидкість корозії металу.

Як відомо, у промисловості застосовують здебільшого сплави металів, основним визначальним внутрішнім фактором корозії яких є їх фазова структу-

ра. Оскільки фази різняться значенням електродного потенціалу, то їх вміст і співвідношення впливає на швидкість корозії і характер руйнування. Про вплив складу на корозійну стійкість однофазових сплавів можна судити за *правилом Таммана*: швидкість корозії сплавів типу твердий розчин змінюється стрибкоподібно по мірі додавання металу з більш позитивним потенціалом або металу, що легко пасивується, в кількості, кратній $n/8$ атомної частки (n – ціле число) (рис. 3.10). Механізм появи таких порогів стійкості пов'язують з можливістю блокування металу, який кородує, атомами більш позитивного або пасивного металу за рахунок утворення захисних площин у кристалічних ґратках. Значення n залежить не тільки від природи елементів, що входять до сплаву, але і від умов експлуатації конструкції.

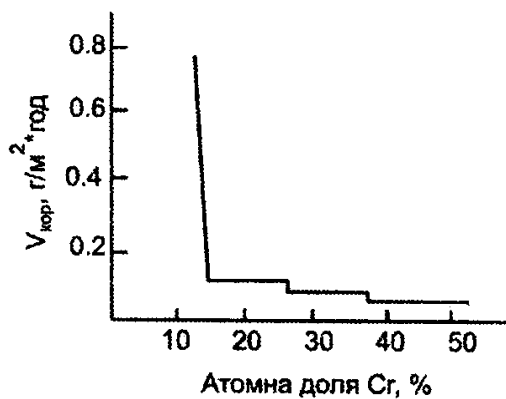


Рисунок 3.10 – Залежність швидкості корозії сплавів $Fe-Cr$ у розчині HNO_3 ($\omega = 50\%$) при температурі 363 К від вмісту Cr

Сплави з однаковим хімічним складом можуть мати не тільки різний фазовий склад, але і різні розмір зерна та текстуру. Якщо межа зерен сплаву не є анодом щодо зерна, то укрупнення зерна приводить до зниження швидкості корозії. У протилежному випадку з'являється небезпека прискореного руйнування металу по межах зерен, яке отримало назву *між-*

кристалітної корозії (МКК). Таким чином, для оцінки ролі гетерогенності необхідно знати корозійно-електрохімічну поведінку як основи сплаву, так і його складових.

Стан поверхні металу значно впливає на швидкість його руйнування. Тонка обробка поверхні (тонке шліфування, полірування), як правило, збільшує корозійну стійкість за рахунок полегшення утворення більш досконалих та однорідних пасивних плівок, зниження загальної площі поверхні та внаслідок цього імовірності конденсації на ній вологи. Цей вплив головним чином вияв-

ляється на початковій стадії корозійного процесу і має практичне значення в середовищах малої агресивності (наприклад, в атмосфері).

Внутрішнє механічне напруження, що виникає у металі внаслідок термообробки, пластичної деформації, дії постійних і змінних навантажень, ерозійного і кавітаційного впливу збільшує термодинамічну нерівноважність металу та може викликати порушення суцільності захисних плівок і внаслідок цього знижує корозійну стійкість металів. Найбільш навантажені ділянки є анодами відносно ненапруженої поверхні, тому прискорено кородують. Такі небезпечні види руйнування, як *корозійне розтріскування* і *корозійна втома*, виникають саме в зоні концентрації механічних напружень.

3.6 Зовнішні фактори

До зовнішніх факторів, що впливають на швидкість корозії металів слід віднести: рН середовища, концентрацію розчиненого кисню, іонний склад і концентрацію електроліту, температуру, гідродинамічні умови і тиск, електродну поляризацію та механічні навантаження.

3.6.1 Значення рН середовища

Оскільки гідроген-іони є деполаризаторами корозійного процесу і від їх концентрації (значення рН середовища) залежить потенціал окисної реакції, можна виділити прямий (термодинамічний) і непрямий (кінетичний) аспекти такого впливу. В першому наближенні термодинамічний характер впливу рН водних розчинів на імовірність іонізації металу відбивають діаграми Пурбе (див. підрозд. 3.2). Однак у реальних умовах у середовищах різного складу та електропровідності інтервали рН, що відповідають корозійній стійкості металу, істотно змінюються внаслідок кінетичних особливостей супряжених реакцій корозійного процесу. Так, для металів, що схильні до пасивації, розчинений в електролітах кисень збільшує, а хлорид-іони зменшують інтервал значень рН, при яких швидкість корозії залишається сталою.

За характером впливу рН середовища на корозійну стійкість усі метали, що використовують у техніці, можна поділити на 5 груп (рис. 3.11). Для елект-

ропозитивних металів (золото, платина та метали їх підгруп) характерна висока корозійна стійкість у кислих, нейтральних і лужних середовищах у присутності кисню, і, отже, швидкість корозії цих металів практично не залежить від рН середовища (рис. 3.11,а). Залізо, магній, манган (рис. 3.11,б) є малостійкими у кислих середовищах, оскільки при низьких значеннях рН вони утворюють розчинні продукти корозії. В інтервалі рН = 4,0...8,5 швидкість корозії цих металів є сталою, що зумовлено встановленням біля поверхні металу (за рахунок утворення важкорозчинних гідроксидів та гідролізу) певного значення рН, що відрізняється від значення рН в об'ємі електроліту. При збільшенні лужності середовища на поверхні цих металів утворюються нерозчинні гідроксиди, тому швидкість корозії зменшується. Цинк, алюміній, олово, свинець стійкі в нейтральних середовищах, але руйнуються в лужних і кислих (рис. 3.11,в) через амфотерність зазначених металів та оксидних плівок на їх поверхні. Так, процес іонізації алюмінію із зростанням рН відбивають реакції.

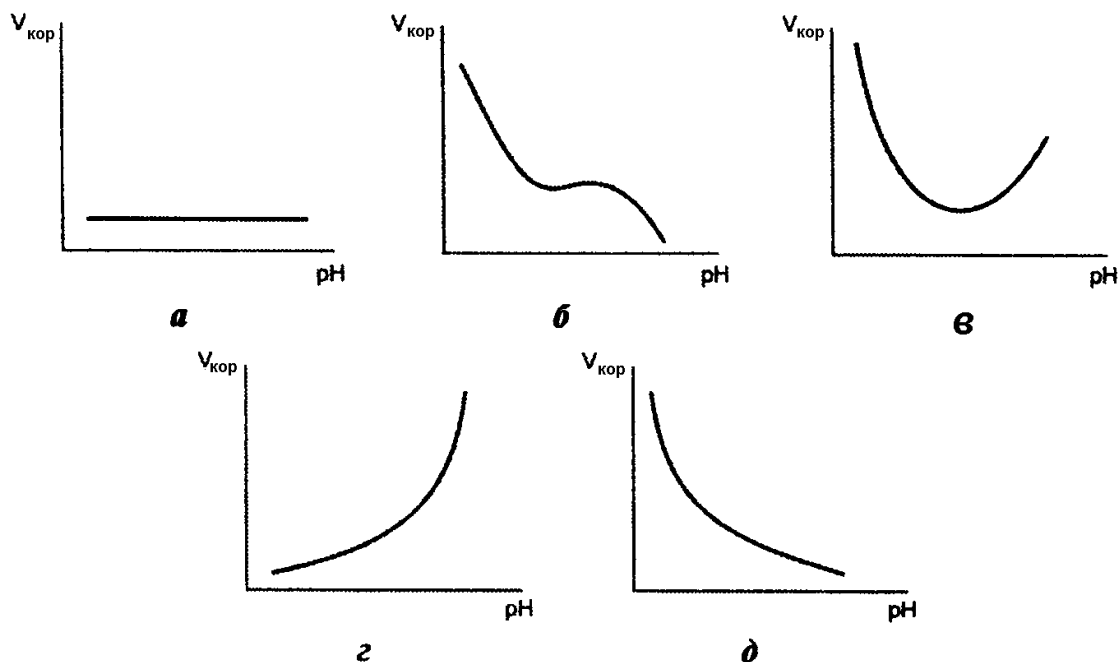
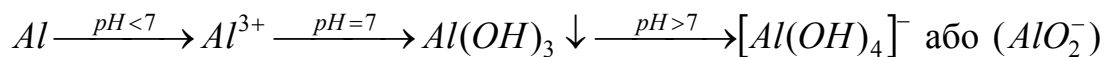


Рисунок 3.11 – Вплив рН середовища на швидкість корозії металів

До металів, стійких у кислих, але нестійких у лужних середовищах, відносять ніобій, тантал, молібден, вольфрам (рис. 3.11), що зумовлено наявністю

на їх поверхні оксидних плівок кислотного характеру (Ta_2O_5 , MoO_3 та ін.). Малостійкими в кислих середовищах, але стійкими у нейтральних та лужних є нікель, кобальт, кадмій, мідь (рис. 3.11, д). Причиною такої поведінки цих металів є формування на їхній поверхні плівок оксидів і гідроксидів основного характеру, нерозчинних у воді та лугах.

Для кожного металу існує певне значення рН середовища, при якому швидкість його корозії є мінімальною:

Метал	<i>Al</i>	<i>Pb</i>	<i>Sn</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>
рН	7	8	9	10	14

3.6.2 Концентрація розчиненого кисню

Кисень є термодинамічно більш сильним окисником порівняно з гідроген-іонами, про що свідчить потенціал його відновлення. Однак, як і в попередньому випадку, вплив його концентрації на швидкість корозійного руйнування металів неоднозначний. З точки зору термодинаміки підвищення вмісту розчиненого у середовищі кисню зумовлює зростання E_{OH^- / O_2} і, таким чином, рушійної сили корозії. Але при корозії з кисневою деполяризацією існує багато кінетичних ефектів, які порушують цю тенденцію, і залежно від схильності металів до пасивації, рН середовища, розчинності продуктів, які утворюються під час корозії, та інших факторів кисень може гальмувати або прискорювати цей процес.

Залежність швидкості корозії більшості технічних металів від концентрації кисню у кислому середовищі в присутності іонів-активаторів має лінійний характер. Відхилення від лінійності при зростанні вмісту кисню у нейтральному та лужному середовищах, а також у присутності речовин-окисників зумовлено явищем пасивації. Наприклад, у дистильованій воді (рис. 3.12) критична концентрація кисню, при якій корозія заліза починає уповільнюватись, дорівнює 0,8 ммоль/л. Це значення зростає при розчиненні у воді солей і підвищенні температури та знижується при зростанні рН і швидкості перемішування електrolіту. При рН=10 критична концентрація кисню досягає значення, що відпові-

дає насиченню води повітрям (0,25 ммоль/л), а для більш лужних електролітів вона є ще нижчою.

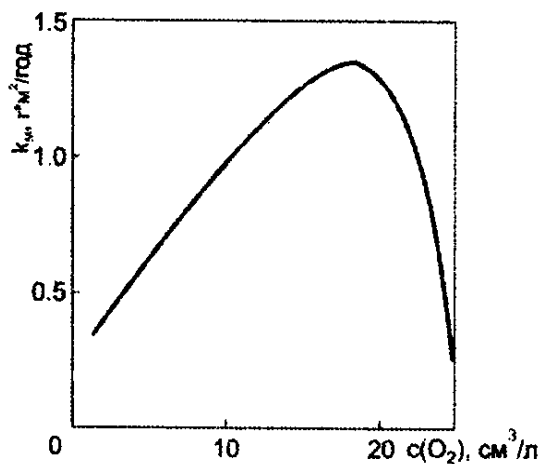


Рисунок 3.12 – Залежність швидкості корозії сталі в дистильованій воді від концентрації кисню при температурі 298 К

Концентрація кисню в електролітах зростає при підвищенні тиску. Отже, у кислому середовищі при підвищенні тиску або концентрації кисню в електроліті швидкість корозії металів, не схильних до пасивації, зростає, а у нейтральному та лужному така залежність має екстремальний характер внаслідок утворення нерозчинних продуктів. Швидкість корозії металів, що схильні до пасивації, знижується після досягнення критичної концентрації кисню, і у нейтральному та лужному середовищах має досить невелике стає значення. Швидкість руйнування амфотерних металів у лужному середовищі зростає із підвищенням вмісту розчиненого кисню, оскільки вторинні продукти корозії є розчинними сполуками.

Наявність залежності між швидкістю корозії та концентрацією кисню є причиною виникнення так званих пар диференціальної аерації. Нерівномірний доступ кисню до елементів конструкції викликає перебіг реакції відновлення деполаризатора на більш аерованих ділянках поверхні металу, внаслідок чого вони набувають більш позитивних потенціалів, тоді як реакція окиснення металу локалізується переважно на ділянках з обмеженим доступом кисню. Саме виникнення елементів диференціальної аерації зумовлює прискорене руйнування металів у щілинах і зазорах (щілинна корозія), під шаром продуктів корозії (рис. 3.13), у зоні ватерлінії (рис. 3.14).

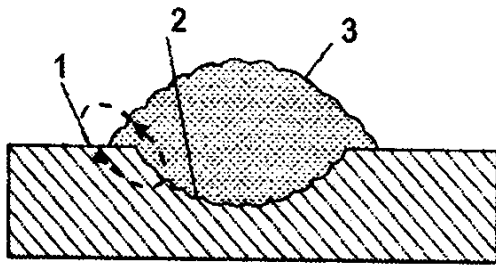


Рисунок 3.13 – Корозія (катодна реакція (1) у зоні високої, а анодна (2) – низької концентрації кисню) під шаром продуктів (3)

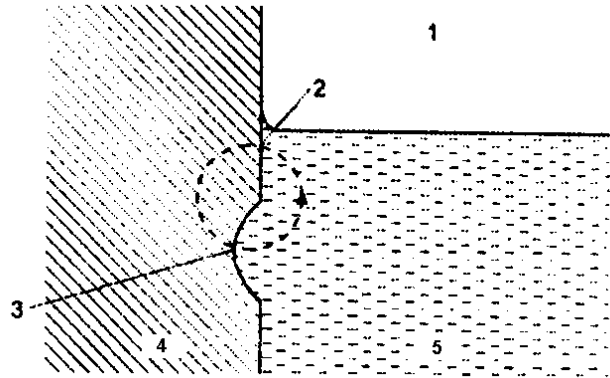
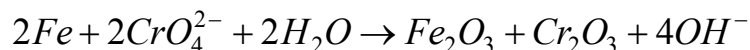


Рисунок 3.14 – Корозія в зоні ватерлінії: 1 – повітря; 2 – катод (висока концентрація O_2); 3 – анод (низька концентрація O_2); 4 – метал; 5 – вода

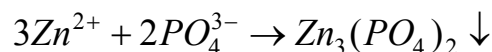
3.6.3 Іонний склад і концентрація електроліту

Механізм і кінетика корозії значною мірою залежать від іонного складу середовища. За механізмом впливу на швидкість корозії речовини поділяють на *активатори*, що стимулюють корозію, та *уповільнювачі* (інгібітори, пасиватори), що її гальмують. До *уповільнювачів* відносять:

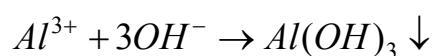
- аніони-окисники (CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, NO_3^- , MnO_4^-), у присутності яких метали переходять у пасивний стан:



- аніони, взаємодія з якими приводить до утворення на поверхні металу плівки важкорозчинних сполук (S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- , SiO_3^{2-} , F^-):



- катіони більш активних металів (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{+} тощо), які утворюють з продуктами катодної реакції (OH^- -іонами) на поверхні металу важкорозчинні гідроксиди:

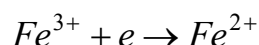


До *активаторів* відносять:

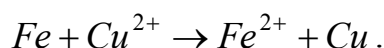
- аніони, що здатні руйнувати пасивні плівки на поверхні металу або перешкоджати їх утворенню. Наприклад, при однаковому катіоні активуючий вплив аніонів зменшується в ряду $Cl^- > SO_4^{2-} > ClO_4^- > Br^- > I^- > F^-$

- речовини, у присутності яких утворюються розчинні продукти корозії або комплексні сполуки (NH_3, F^-, CN^-, CNS^- , для амфотерних металів $-OH^-$), що сприяє відведенню іонів металу з зони анодної реакції;

- катіони металів зі змінним ступенем окиснення, у присутності яких проходить побічна катодна реакція, наприклад, перезаряд катіонів:



- катіони менш активних металів, які спроможні окиснювати метал, що кородує, наприклад, відома як „цементация» реакція



Концентрація іонів у середовищі також впливає на швидкість корозії. Практично в усіх природних середовищах зі збільшенням концентрації солі швидкість корозії спочатку зростає до деякого максимуму (рис. 3.15,а) за рахунок підвищення електропровідності та дії іонів-активаторів, а потім падає внаслідок зниження розчинності кисню (рис. 3.15,б) та відповідного гальмування катодної реакції. Крім того, внаслідок гідролізу солей, що містяться у середовищі або утворюються при розчиненні металу, можливе зменшення або збільшення рН (рис. 3.15,в) та відповідна зміна швидкості корозії.

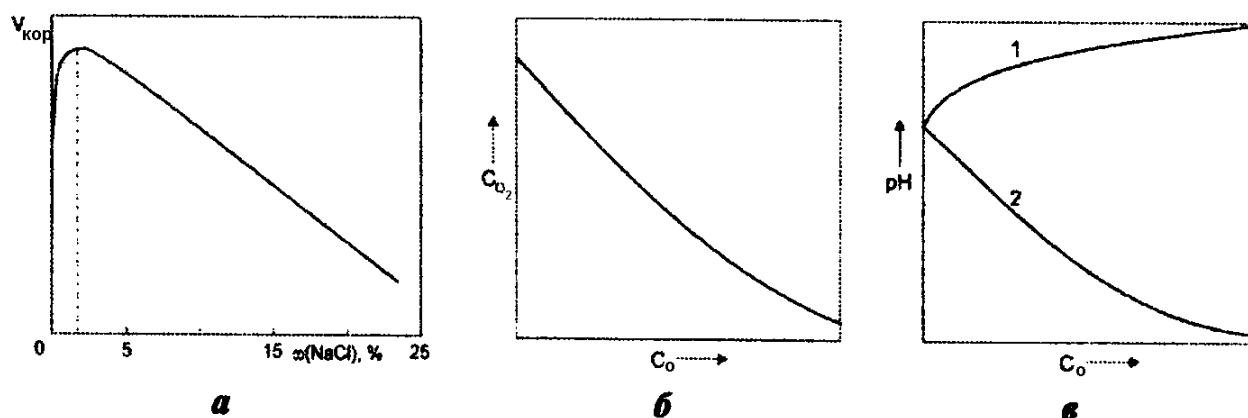


Рисунок 3.15 – Вплив концентрації електроліту: *a* – на швидкість корозії заліза при температурі 291 К; *б* – на розчинність кисню; *в* – на величину рН середовища (1 – аніони слабких кислот, 2 – катіони слабких основ)

3.6.4 Температура середовища

Зміна температури агресивного середовища істотно впливає на швидкість корозії металів, але однозначно прогнозувати кінцевий результат цього впливу нелегко. Це пов'язано із залежністю швидкості будь-якої з паралельних стадій процесу (дифузії або конвекції; електрохімічної або хімічної реакції), розчинності газів і продуктів корозії від температури. Неоднаковий характер впливу температури на імовірність і швидкість будь-якого з зазначених процесів може в підсумку привести як до підсилення, так і до гальмування корозії. Розглянемо деякі найбільш поширені випадки.

З підвищенням температури константа швидкості хімічної або електрохімічної реакції зростає відповідно до рівняння Арреніуса:

$$k = A \cdot \exp(-U_a / RNT), \quad (3.16)$$

де A – константа, що залежить від природи реагентів; U_a – енергія активації процесу.

Підвищення температури прискорює також дифузію речовин, які беруть участь або утворюються в електродних реакціях. Для опису таких процесів також використовують рівняння (3.16) за умови, що концентрація речовин не залежить від температури. Таким чином, слід сподіватись, що швидкість корозії з водневою деполяризацією завжди буде зростати з підвищенням температури.

Однак температура впливає на розчинність і, таким чином, на концентрацію газоподібних деполяризаторів, зокрема, кисню, в агресивному середовищі. Тому швидкість корозії з кисневою деполяризацією у відкритих системах (рис. 3.16, крива 2) зменшується після досягнення критичної температури внаслідок видалення розчиненого кисню, а у закритих – зростає (рис. 3.16, крива 1), оскільки кисень за цих умов не вилучається з розчину.

Дрейф температури може привести також до зміни захисних властивостей оксидних і сольових плівок на поверхні металу. Так, при корозії цинку в дистильованій воді в інтервалі температур 323...368 К утворюється порувата крупнокристалічна гідроксидна плівка, погано зчеплена з металом, яка не має захис-

них властивостей, тому швидкість корозії в даному інтервалі температур зростає і досягає максимуму $k_h = 3$ мм/рік при $T = 340$ К. Але при температурах за

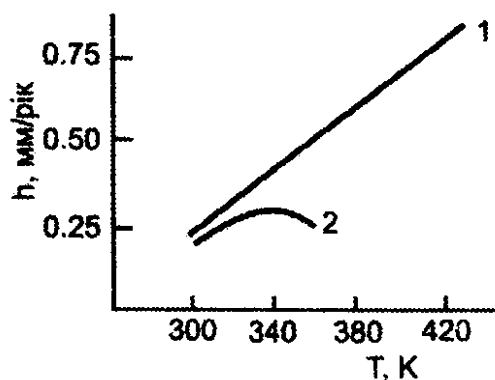


Рисунок 3.16 – Вплив температури на корозію заліза у замкненій (1) та відкритій (2) системах

межами цього інтервалу (нижче 323 К і вище 368 К) утворюється суцільна більш щільна плівка з високою адгезією, яка захищає метал від руйнування.

Температура може впливати і на імовірність контактної корозії металів при їх експлуатації в агресивному середовищі. Так, у холодній водопровідній воді цинкове покриття є анодом відносно

вуглецевої сталі, а в гарячій воді потенціал цинку зростає внаслідок описаних вище явищ, тому у короткозамкненій парі „сталь – цинк» останній вже стає катодом, що приводить до підвищення швидкості корозії основи.

Відмінність у температурі окремих ділянок металевих конструкцій (температурна неоднорідність) здатна ініціювати виникнення *термогальванічної корозії*. У закритих системах більш нагріті ділянки є анодами і зазнають посиленого корозійного руйнування.

Таким чином, для оцінки характеру і ступеня впливу температури на швидкість корозії металу необхідно враховувати й аналізувати температурні залежності принаймні головних факторів.

3.6.5 Механічні навантаження

Загальна швидкість корозії металів внаслідок дії постійних або змінних навантажень може зростати на 25%. При спільній дії розтягових або змінних навантажень і корозійного середовища виникає небезпека *міжкристалітної* та *транскристалітної* корозії. Корозійно-механічні тріщини, розташовані в площині, нормальній до напрямку дії навантаження, поширюються по межах зерен (міжкристалітно) або перетинають зерно (транскристалітно).

Корозійна втома – це процес накопичення пошкоджень металу при одночасній дії агресивного середовища та знакозмінних або пульсуючих розтяго-

вих навантажень, які призводять до утворення між- та транскристалітних тріщин, що розвиваються в період прикладання напруження. При перевищенні межі втоми метал руйнується механічно (рис. 3.19, крива 1), тоді як у корозійних середовищах для руйнування металу необхідна значно менша кількість втомних циклів (рис. 3.19, крива 2).

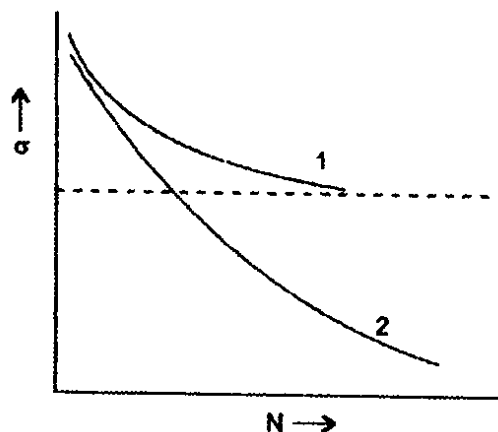


Рисунок 3.19 – Вплив кількості втомних циклів на руйнування металу у повітрі (1) та агресивному середовищі (2)

Корозійна кавітація є наслідком енергійного механічного впливу на метал самого середовища (великі швидкості руху рідини, гідравлічні удари), що викликає пульсуючі напруження й утворення глибоких виразок на поверхні. *Фретинг-корозія* та *корозійно-ерозійне зношення* виникають на межі розділу поверхонь тертя в середовищах, внаслідок чого порушується су-

цільність або зовсім руйнується захисний шар продуктів корозії, що виключає умови гальмування корозії.

Таким чином, швидкість і характер корозії визначаються численними, не завжди контрольованими факторами, які необхідно знати та враховувати для оцінки небезпеки корозії металу, а також вибору засобів його захисту.

РОЗДІЛ 4

КОРОЗІЯ В УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

4.1 Підземна корозія

Підземна корозія металів – електрохімічна за механізмом – відбувається у ґрунтах. Найбільш характерним катодним процесом підземної корозії є відновлення кисню, а в сильноокислих ґрунтах ($\text{pH} < 3$) – відновлення гідроген-іонів. Підземна корозія уражує нафто-, газо- та водопроводи, заглиблені ємності, а також палі, канали зв'язків та інші підземні споруди, внаслідок чого щорічно понад 3 % їх буває виведено з експлуатації. Особливо сильне руйнування спостерігається у зонах дії блукаючих струмів.

Ґрунт – це неоднорідна капілярна система, пори якої заповнені вологою та повітрям, тому її можна вважати твердим електролітом. Особливістю такої системи є практично повна відсутність механічного перемішування та конвекції твердої основи ґрунту. Підземній корозії притаманний локальний характер пошкоджень (пітінговий або виразковий) внаслідок нерівномірного доступу компонентів середовища до поверхні конструкцій – різна аерація (пари диференціальної аерації) або неоднаковий склад ґрунту на сусідніх ділянках, через що зони анодної та катодної реакцій можуть бути значно віддалені одна від одної.

Інтенсивність руйнування визначається, в першу чергу, *корозійною агресивністю ґрунту*, тобто здатністю його компонентів до фізико-хімічної взаємодії з металом, яка залежить від його поруватості, структури та гранулометричного складу, електропровідності, вологості, сольового складу і кислотності, присутності мікроорганізмів.

Поруватість ґрунту визначається сумарною площею поверхні пор та проміжків між частинками твердої фази. З її зростанням полегшується доступ деполяризатора та інших компонентів середовища до поверхні металу, розподіл їх стає більш рівномірним, а отже швидкість корозії знижується. Поруватість ґрунту залежить від розміру (діаметру) частинок, з яких він складається, тому

розрізняють: гравій (діаметр частинок становить 2...20 мм); пісок (0,25...2 мм); глину (менше 0,1 мм). Чим вищою є дисперсність ґрунту (табл. 9.1), тим нижчою буде його поруватість, отже піски є менш корозійно агресивними порівняно з глинами.

Таблиця 4.1 – Порівняльна характеристика ґрунтів

Ґрунт	Дисперсність	Питома площа поверхні пор, м ² /м ³
Глина	Колоїднодисперсна	4000
Тонкий пісок	Тонкодисперсна	4000...100
Грубий пісок	Середньодисперсна	100...10
Гравій, щебінка	Грубодисперсна	менше 10

Ґрунтам притаманна *іонна провідність*, зумовлена розчиненням та дисоціацією солей (табл. 9.2), тому електропровідність ґрунтів залежить від їх вологості, концентрації солей, температури, ступеня дисперсності ґрунту та наявності в ньому повітря. Питомий електричний опір ґрунтів знаходиться в інтервалі 0,1...30 МОм·м, причому експериментально доведено, що при

- $\kappa < 0,2$ МОм·м корозійна агресивність ґрунтів дуже висока;
- $\kappa = 0,2...0,5$ МОм·м – висока;
- $\kappa = 0,5...1,0$ МОм·м – середня;
- коли κ перевищує 1,0 МОм·м корозивність ґрунтів стає незначною.

Таблиця 4.2 – Типовий склад ґрунтових розчинів, ммоль/л

Ґрунт	pH	Катіони						Аніони				
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	Разом	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Разом
Кислий	4,2	0,5	0,7	0,4	0,4	-	6,2	3,8	0,2	0,4	-	4,4
Супісь	7,2	10,5	0,6	0,7	1,8	0,4	14,0	15,6	2,2	3,5	1,1	22,4
Засолений	8,3	21,7	24,0	9,6	21,7	-	77,8	31,2	20,1	28,2	7,2	86,7

Вологість ґрунтів зумовлює електрохімічний механізм корозійних процесів, полегшує перебіг анодної реакції та одночасно знижує електричний опір. У певних інтервалах підвищення вологості викликає зростання швидкості руйнування, але по мірі заповнення пор водою гальмується процес доставки депо-

ляризатора і знижується швидкість катодної реакції та корозійного процесу в цілому.

Грунти містять мікроорганізми, серед яких є такі, що впливають на перебіг корозійних процесів, оскільки спроможні змінювати склад середовища. Наприклад, сульфат-редуючі бактерії, які містяться у мулистих, глинистих та болотистих ґрунтах, відновлюють сульфати:

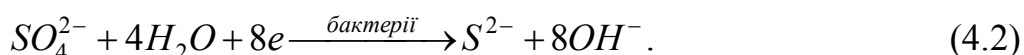


При цьому утворюється деполяризатор та підвищується небезпека гідроген-сульфідної корозії. У загальному випадку в присутності таких бактерій швидкість руйнування зростає у 20 разів.

Електрокорозія – це електрохімічна корозія у ґрунтах під дією *блукаючих струмів*, що виникають внаслідок витоку постійного струму, яким живиться електротранспорт та ін. Металеві магістралі (трубопроводи, кабелі), що знаходяться у ґрунті, стають частиною паралельного електричного кола, причому місце входу струму стає катодною зоною, на якій відбувається відновлення гідроген-іонів і залуження ґрунту, а ділянки виходу – анодною зоною, де проходить посилене розчинення металу. Боротьбу з цією корозією ведуть шляхом застосування комплексу захисних заходів: здійснюють електродренаж, тобто відведення струму від анодної зони трубопроводу за допомогою металевих провідників; застосовують ізоляцію небезпечних місць металоконструкцій; збільшують електричний опір на стиках.

4.2 Біологічна корозія

Біокорозія є наслідком ферментативних, хімічних або електрохімічних реакцій і викликається життєдіяльністю різноманітних мікроорганізмів, що використовують метали як живильне середовище або виділяють агресивні продукти. Внаслідок метаболізму біологічного середовища утворюються метанова та станова, нітратна (III) та нітратна (IV) кислоти (денітрифікуючі бактерії), відбувається відновлення сульфат-іонів до сульфідів, або гідрогенсульфіду за реакцією



Найбільш небезпечними є *анаеробні* (що розвиваються за відсутності кисню) сульфат-відновлюючі бактерії (реакція (4.2) – результат їх дії), оскільки в присутності гідрогенсульфіду швидкість корозії кольорових та чорних металів зростає. Зокрема це відбувається через те, що сульфідні плівки, синтезовані бактеріями, можуть відігравати роль ефективних катодних ділянок.

Метаболізм *аеробних* бактерій проходить тільки в присутності кисню: вони окиснюють сірку до сульфатної кислоти, концентрація якої в окремих місцях може досягати 10%:



Залізобактерії поглинають ферум-іони і виділяють нерозчинні сполуки при $pH = 4$. Оскільки нерозчинні продукти розподіляються по поверхні металу нерівномірно, виникає електрохімічна гетерогенність поверхні, яка підсилює корозію.

Іншим аспектом присутності біофактора є біологічне обростання і так зване біологічне засмічення об'єктів, які можуть призводити до погіршення властивостей або відмови технічних систем, зокрема, за рахунок забивання (закупорювання) фільтрів, трубопроводів, теплообмінної апаратури тощо.

4.3 Пітінгова корозія

Пітінгова (точкова) *корозія* (ПК) характерна для металів і сплавів, які в даному середовищі знаходяться у пасивному стані, і полягає в руйнуванні з великою швидкістю окремих досить малих ділянок їх поверхні, що призводить до появи глибоких точкових пошкоджень (пітінгів). До пітінгової корозії у морській воді, розсолі холодильних машин, сумішах хлоридної та нітратної кислот схильні вуглецеві та нержавіючі сталі, сплави на основі алюмінію, нікелю, титану та інших металів.

Розглянемо основні стадії пітінгової корозії.

1. Стадія *зародження пітінгу* (утворення мікроділянок активного розчинення) починається при досягненні потенціалу пітінгоутворення E_{umt} (див. рис. 8.9) у місцях дефектів оксидної плівки або гетерогенних включень у металі

(наприклад, неметалевих домішок, особливо сульфїду марганцю у сталях).
Процес зародження відбувається:

- у результаті проникнення агресивних аніонів у пасивний шар (рис. 4.4,а);
- внаслідок розтріскування оксиду через значні внутрішні напруження, що пов'язані з різними об'ємами оксиду та металу і значною напругою електричного поля у тонких плівках під час поляризації (рис. 4.4,б);
- у результаті адсорбції аніонів на поверхні з наступним витісненням адсорбованого кисню і зменшенням внаслідок цього товщини пасивного шару (рис. 4.4,в).

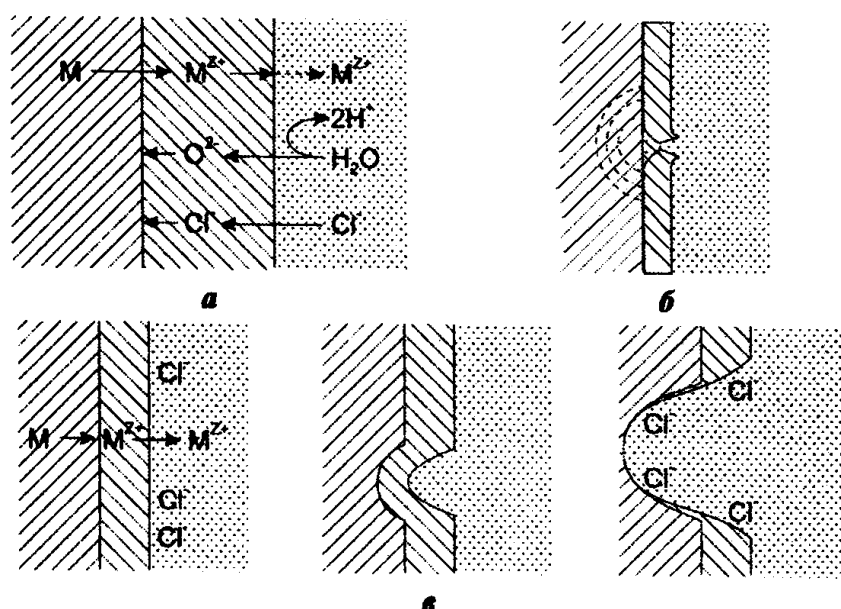


Рисунок 4.4 – Зародження пітінгу за механізмами: проникнення агресивних аніонів у пасивну плівку (а), розтріскування оксиду (б) та адсорбції поверхнево-активних аніонів (в)

2. Стадія *зростання пітінгу* – процес іонізації металу відбувається із значною швидкістю та супроводжується гідролізом, завдяки чому знижується рН середовища у пітінзі та зростає швидкість розчинення оксиду. Концентрація розчину електроліту і його склад у глибині пітінгу відрізняються від об'ємних (підвищена концентрація іонів металу та аніонів, зокрема, активаторів). Отже, створюються умови для відновлення гідроген-іонів, тобто корозії з водневою деполаризацією, з одного боку, та дифузійного гальмування розвитку пітінгу – з іншого (рис. 4.5).

3. Іноді наступною стадією стає *репасивація пітингу* (припинення зростання) внаслідок зсуву потенціалу в пітинзі в область пасивності.

Таким чином, пітингова корозія виникає, якщо створені умови переходу металу в пасивний стан (наприклад, у розчині є окисники – хромати або нітрати та ін.) при одночасній присутності у корозійному середовищі іонів-активаторів в концентрації, що дорівнює критичній або перевищує її. *Критична концентрація* галогенідіонів залежить від природи металу, наявності інших аніонів у

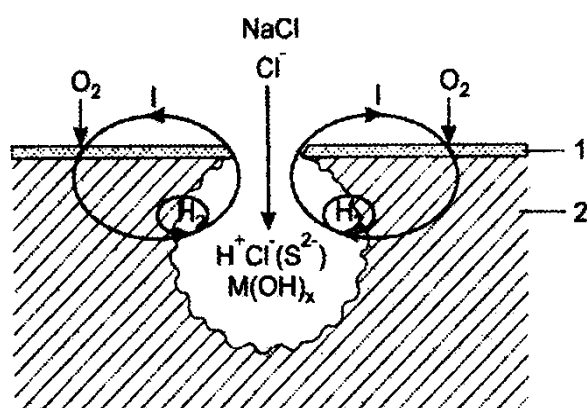


Рисунок 4.5 – Пітингова корозія нержавіючої сталі:
1-пасивна плівка; 2-метал, що руйнується

розчині тощо. Слід відзначити, що потенціал пітингоутворення при даних температурі і концентрації хлорид-іонів не залежить від рН середовища у досить широкому інтервалі (табл. 4.4), але з підвищенням концентрації хлоридів зсувається у негативному напрямку.

Іншим визначальним параметром, що зумовлює імовірність появи пітингів, є *критична температура пітингоутворення* (КТП), при перевищенні якої метали втрачають імунітет до зазначеного виду руйнування. Істотно, що природа металу, склад агресивного середовища, критична концентрація галогенідіонів та КТП тісно пов'язані між собою.

Таблиця 4.4 – Потенціали пітингоутворення у розчині натрій хлориду з концентрацією 0,1 моль/л при температурі 298 К

Метал	E_{nim} , В
Алюміній	-0,45
Залізо	0,23
Нікель	0,28
Сталь Х18Н9	0,26
Цирконій	0,46
Хром	1,00
Титан	1,20

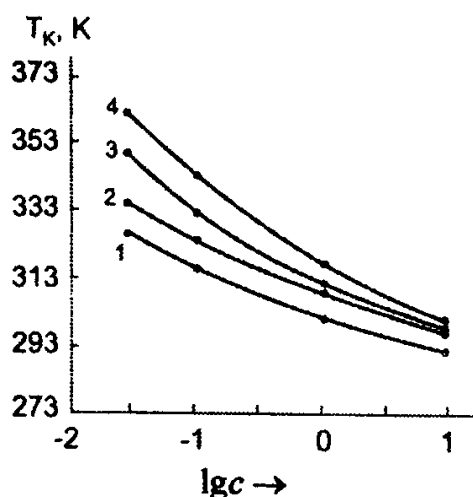


Рисунок 4.6 – Залежність критичної температури пітінгоутворення від концентрації хлорид-іонів для сталей:

1 – 10X14AG15; 2-12X18N10T;
3-10X13N17M2T; 4-10X13N17M3T

Для захисту металів від пітінгової корозії застосовують електрохімічні способи, інгібітори корозії, раціонально леговані сплави (хромонікелеві сталі, леговані молібденом, кремнієм). Наочною ілюстрацією цього може бути залежність КТП нержавіючих сталей у хлоридвмісних середовищах від складу та вмісту легуючих домішок (рис. 4.6).

4.4 Міжкристалітна корозія

Міжкристалітна корозія (МКК) поширюються межами кристалітів (зерен) металу (рис. 4.7). До цього виду корозії схильні деякі сплави (хромисті та хромонікелеві сталі, сплави на основі алюмінію, нікелю), у яких за певних режимів термообробки, при старінні або під дією механічних напружень змінюється хімічний склад межі зерна порівняно з об'ємом. При термообробці нержавіючих сталей в інтервалі температур 720... 1100 K по межах зерен утворюються карбіди хрому C_3Cr , оскільки при цих температурах швидкість дифузії карбону є вищою, ніж хрому. Внаслідок цього в утворенні карбідів по межах зерна бере участь весь карбон, що є у сплаві, а хром – тільки той, що знаходиться на межі зерна. Це призводить до зменшення вмісту хрому на межі кристалітів, де і відбувається анодна реакція, тоді як саме зерно знаходиться у пасивному стані і руйнується мало.

Деякі оксигеновмісні аніони (сульфати, хромати, нітрати) запобігають пітінговій корозії, бо здатні витіснити Cl^- -іони з поверхні металу. Так, при певному співвідношенні концентрацій сульфат- та хлорид-іонів пітінгова корозія сталей не спостерігається. Найбільший корозійний опір у середовищах із значним вмістом хлорид-іонів має титан.

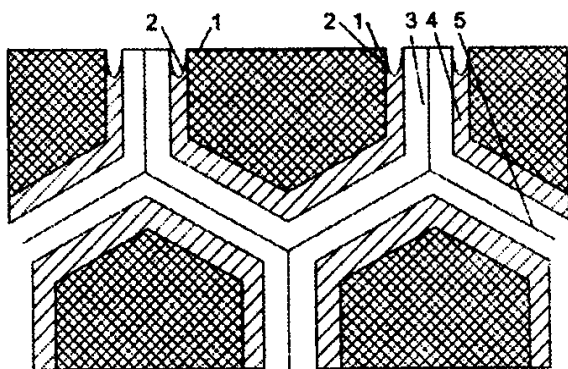


Рисунок 4.7 – Міжкристалітна корозія нержавіючої сталі:

- 1 – катод; 2 – анод; 3 – карбід хрому;
4 – зона, збіднена хромом;
5 – межі зерен

Для усунення небезпеки міжкристалітної корозії нержавіючих сталей необхідно запобігати утворенню карбідів хрому на межі зерен. Це досягається зниженням вмісту вуглецю в сталі: легуванням сталі карбідоутворюючими елементами (титан, тантал, ніобій), карбіди яких більш важкорозчинні, ніж карбіди хрому; застосуванням відповідних температурно-часових режимів термообробки, які перешкоджають утворенню карбідів хрому.

4.5 Контактна корозія

Контактна корозія виникає при короткому замиканні (з'єднанні) металів, що мають різні стаціонарні потенціали в даному середовищі, при цьому корозія металу з меншим потенціалом звичайно посилюється, а металу з більшим – уповільнюється або припиняється. Контактна корозія спостерігається у морській воді, яка має високу електропровідність, але може проходити і в атмосферних умовах (рис. 4.8). Цей вид корозії виникає також, коли метал має на поверхні поруване металеве покриття, що відрізняється за своїм потенціалом від металу основи.

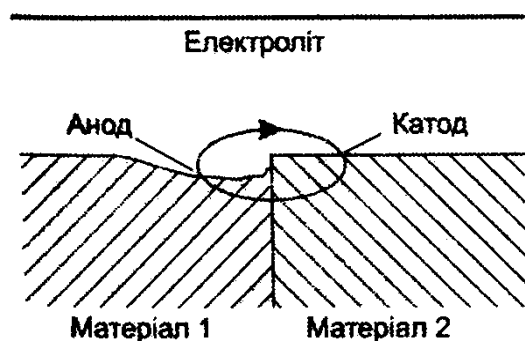


Рисунок 4.8 – Контактна корозія металу в розчині електроліту

Допустимими вважають контакти між різними металами, коли швидкість корозії аноду не перевищує $50 \text{ г/м}^2\text{рік}$, тоді як при перевищенні $150 \text{ г/м}^2\text{рік}$ контакт є недопустимим. Виходячи з цього метали поділяють на 6 груп (табл. 4.5), у межах яких контакти

між ними є допустимими, оскільки метали мають близькі значення стаціонарних потенціалів в даному середовищі (наприклад, морській воді, 3 % розчині

натрій хлориду).

Таблиця 4.5 – Допустимі контакти між металами

Група	Метали
I	магній
II	цинк, алюміній та його сплави, кадмій
III	залізо, вуглецеві сталі, свинець, олово
IV	нікель, хром, хромо-нікелеві, хромисті сталі
V	мідно-нікелеві сплави, латунь, бронза, мідь, срібло
VI	платина, золото

При контакті металів однієї групи посилюється корозія того, що стоїть у початку ряду, а при контакті металів різних груп – попередньої групи.

Швидкість контактної корозії залежить від різниці потенціалів металів, їх поляризованості у даному електроліті, питомої електропровідності останнього, а також від співвідношення поверхонь контактуючих пар. У зв'язку з тим, що в місцях контакту металів опір середовища близький до нуля, контактна корозія є небезпечною у більшості електролітів.

Відомі випадки, коли з часом напрямок струму у контактній парі змінюється, тобто відбувається так звана переполюсовка контактуючих металів. Зокрема, при контакті цинку технічної чистоти із сталлю у природних середовищах-електролітах (наприклад, у річковій або морській воді) в початковий період цинк посилено кородує. Через деякий час на його поверхні утворюється щільний шар гідроксиду з високим питомим поверхневим опором, внаслідок чого потенціал цинку стає більшим за потенціал сталі, остання при цьому починає відігравати роль анода й інтенсивно кородувати. Але якщо за конкретних умов метал схильний до пасивації, то його контакт з катодом може значно знизити швидкість руйнування.

Запобігають виникненню контактної корозії на етапі проектування виробів за рахунок раціонального конструювання, а захист від цього виду руйнування – ґрунтовним підбором металів, використанням ізолюючих прокладок, застосуванням електрохімічних засобів захисту, введенням інгібіторів корозії.

4.6 Щілинна корозія

Щілинна корозія розвивається у місцях з'єднання деталей конструкцій та апаратів (фланці, різьбові з'єднання), відшарування покриттів, арматурі залізобетону тощо (рис. 4.11), де створюються умови для накопичення електропровідних розчинів у щілинах, площа перерізу яких значно менша за їх глибину.

Найбільшу чутливість до щілинної корозії виявляють метали, схильні до пасивації: нержавіючі сталі, сплави алюмінію, титану, цирконію. Особливість такої корозії зумовлена геометрією щілин і зазорів, яка ускладнює дифузію кисню та іонів. Гальмування дифузії кисню призводить до зниження його концентрації у глибині щілини і, відповідно, до зменшення швидкості катодної реакції (рис. 4.12).

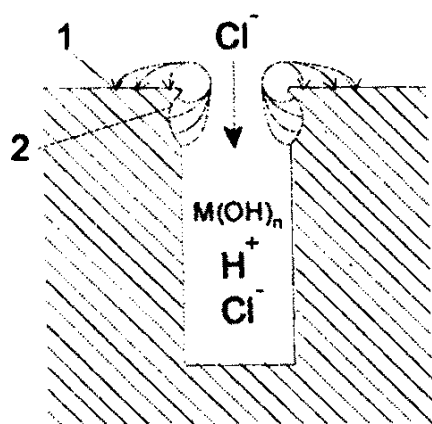


Рисунок 4.11 – Схема щілинної корозії: 1 – катод; 2 – анод

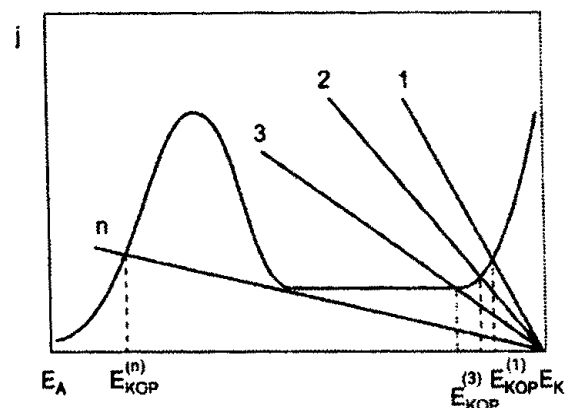


Рисунок 4.12 – Поляризаційна діаграма щілинної корозії. Номери кривих відбивають динаміку розвитку корозійного процесу при зменшенні концентрації кисню:

$$c(O_2)_n < \dots < c(O_2)_2 < c(O_2)_1$$

При цьому потенціал металу зсувається у негативному напрямку, а у граничному випадку – навіть до зони активного розчинення. Швидкість іонізації металу у зазорі суттєво зростає, а накопичення іонів металу та наступний процес гідролізу, що відбувається за їх участю (реакція 6.15), викликають зниження рН середовища. Оскільки підведення електроліту з об'єму середовища та відведення продуктів зі щілини ускладнені, то подальше зниження рН гальмує утворення захисних плівок на поверхні металу (див. табл. 3.3) і зумовлює перебіг корозії з водневою деполяризацією.

Швидкість щілинної корозії залежить від природи металу та геометричних параметрів зазору. Вуглецеві сталі та чавуни, які мають невелику схильність до пасивації, у вузьких щілинах кородують менше, ніж в об'ємі електроліту, але із зростанням ширини зазору швидкість їх руйнування збільшується. Якщо ж метал, частково розташований у щілині, а частково контактує з об'ємом середовища (має відкриту поверхню), то швидкість корозії у зазорі зростає (особливо при перемішуванні електроліту) внаслідок утворення пар диференціальної аерації. Небезпека щілинної корозії зростає в атмосферних умовах внаслідок накопичення вологи у зазорах, але в агресивних атмосферах її швидкість у зазорі може бути меншою, ніж на відкритій поверхні, завдяки гальмуванню дифузії агресивних газів.

Нержавіючі сталі схильні до переходу у пасивний стан, отже, існує небезпека їх щілинної корозії. Для запобігання такого явища до складу сталей додають нікель, молибден (2%), манган (14...18 %). Титан та його сплави схильні до щілинної корозії у гарячих концентрованих розчинах хлоридів, вологому хлорі, морській воді, а також у слабокислих розчинах за відсутності кисню, тобто в умовах, що сприяють порушенню пасивного стану металу. Швидкість щілинної корозії алюмінію та його сплавів зростає при зменшенні ширини зазору та збільшенні площі відкритої поверхні металу, що контактує із зазором. Мідь та її сплави з оловом, навпаки, у зазорах кородують із значно меншою швидкістю, ніж на відкритій поверхні, оскільки вони не схильні до пасивації, а термодинамічно є досить стійкими. Крім того, при підвищенні внаслідок іонізації у щілині концентрації іонів міді її потенціал зростає, і метал у зазорі стає катодом відносно до металу на відкритій поверхні. В той же час латуні кородують у зазорах з більшою швидкістю, що зумовлено вибіркоким розчиненням більш активного компонента сплаву – цинку.

РОЗДІЛ 5

ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ

5.1 Класифікація засобів захисту

Більшість металів, що широко застосовують у промисловості й техніці, є нестійкими у навколишньому середовищі і кородують, тому заходи їх протикорозійного захисту планують вже на стадії проектування обладнання, що дозволяє економити мільйони тонн металів і сплавів та скорочувати прямі й непрямі збитки.

Найбільш надійний спосіб боротьби з корозією – це виготовлення апаратів, машин та іншого обладнання з корозійностійких матеріалів. Однак його не завжди можна використати з економічних, технічних, технологічних та інших міркувань, зокрема через низьку пластичність та велику вартість таких матеріалів. Саме цьому більшість виробів виготовляють з дешевих і доступних матеріалів з наступним захистом їх від корозії.

Відомі способи запобігання корозійному руйнуванню металів поділяють на три групи (рис. 5.1):

- ♦ *активні*, що змінюють природу металу та середовища або механізм і кінетику корозійних процесів: спеціальне легування для підвищення корозійної стійкості; усунення причин, що викликають корозію (зниження агресивності середовища, видалення деполяризаторів, введення інгібіторів); використання електрохімічного (анодного та катодного) захисту, який змінює механізм і знижує швидкість корозійних процесів;

- ♦ *пасивні*, які не впливають на природу металу та механізм корозії і здійснюються шляхом ізоляції конструкцій від агресивного середовища;

- ♦ *пасивно-активні*, що не впливають на природу металу, але дещо змінюють механізм корозійних процесів, – ізоляція поверхні металевими та неметалевими неорганічними покриттями.

Існує також інша класифікація способів протикорозійного захисту, що відбиває їх вплив на складові частини системи „метал-середовище» (рис. 1.1).

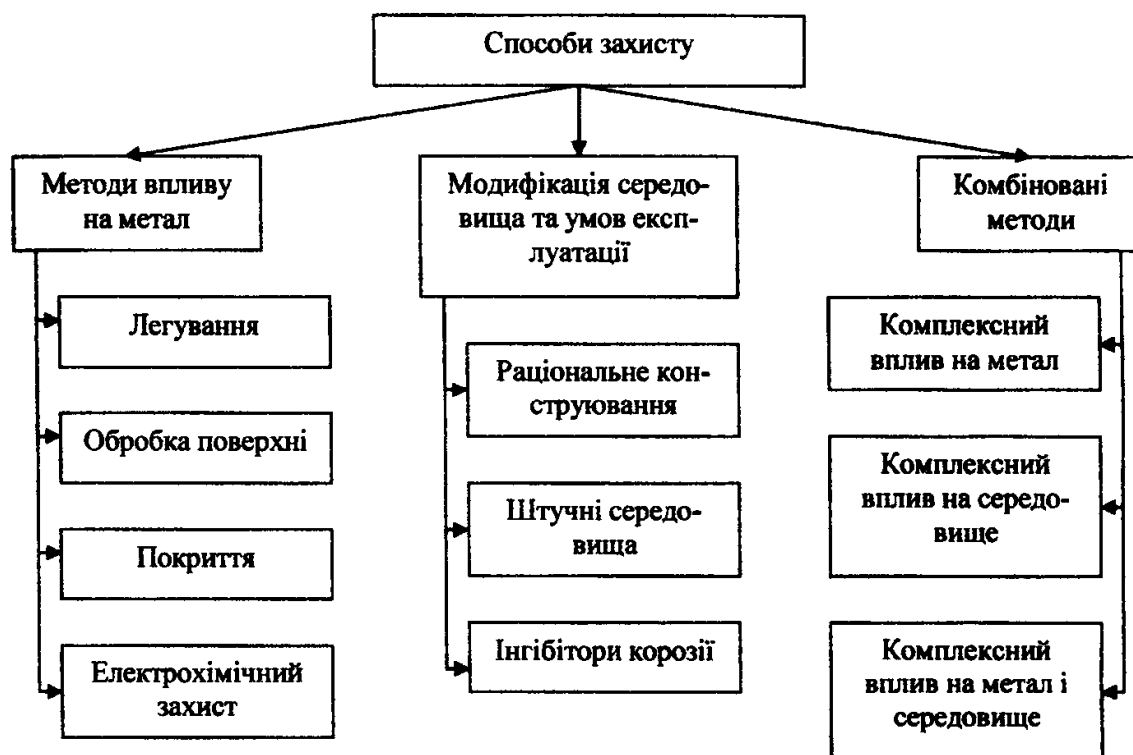


Рисунок 5.1 – Класифікація способів захисту від корозії

До першої групи методів відносять ті, які *впливають на метал*:

- *раціональне конструювання* – видалення вузлів з агресивного середовища, виключення зон локального руйнування (ділянок накопичення вологи, щілин, зазорів, небажаних контактів металів і механічних напруг: при з'єднанні вузлів металоконструкцій слід віддавати перевагу зварним з'єднанням перед клепкою та болтовими);
- *легкування* – введення компонентів, що створюють об'ємний або поверхневий екрануючий шар, знижують катодну чи анодну активність сплаву, запобігають структурній корозії;
- *обробка поверхні* – термічна, механічна, хімічна або електрохімічна полірування;
- *нанесення захисних покриттів* постійної, короткочасної, періодичної дії.

До методів *впливу на агресивне середовище та умови експлуатації* відносять:

- *електрохімічний захист* (катодний, протекторний та анодний); о *герметизацію* обладнання;

- *осушення повітря* з використанням активованого вуглецю або силікагелю, підігрівом та додаванням нейтралізуючих речовин;

- *створення штучних середовищ* з леткими нейтралізуючими компонентами, інгібіторами; деаерація водних розчинів, застосування нейтральних або слаболужних середовищ.

До методів впливу на механізм і кінетику корозійних процесів належать *електрохімічний захист* (катодний, протекторний та анодний).

Окрему групу методів складають *комбіновані*, такі як:

■ *комплекс методів впливу на метал* (обробка поверхні та нанесення покриттів);

■ *комплекс методів впливу на середовище* (коригування рН розчинів і введення інгібіторів);

■ *комплекс методів впливу на метал і середовище* (нанесення покриттів та змінення рН);

■ *комплекс методів впливу на метал та механізм корозійного процесу* (нанесення покриттів і використання катодного захисту).

Вибір тих чи інших способів має здійснюватись на підставі системного підходу до протикорозійного захисту, що передбачає:

- *аналіз факторів*, які викликають руйнування металу, та виявлення найбільш значущих з них, виходячи з умов експлуатації та призначення металлоконструкцій;

- *обґрунтування показників пошкодження (ефектів пошкодження)* для оцінки окремих видів корозійного руйнування і визначення їх граничних значень для даного виду техніки;

- *вибір та розробка комплексу методів захисту металу від руйнування*, що забезпечують відповідний термін його експлуатації, в межах якого ефекти пошкоджень не перевищують граничних значень.

5.2 Раціональне конструювання

Раціональне конструювання – це перший і обов’язковий етап захисту конструкцій та обладнання від корозії. Засобами раціонального конструювання є оптимізація складу матеріалів, конструктивних рішень та форми деталей.

Правильний вибір матеріалу конструкції включає:

- використання металу, стійкого у даному корозійному середовищі;
- насичення або ізоляцію поруватих неметалевих матеріалів (войлок, азбест, деревина та ін.), які здатні вбирати вологу і створювати умови для перебігу електрохімічної корозії;
- виключення полімерних матеріалів, які при старінні виділяють корозійно-активні елементи;
- врахування сумісності різних металів в одному вузлі, щоб запобігти виникненню контактної корозії (див. додатки).

При конструюванні намагаються *усунути або мінімізувати кількість щілин, пазів, канавок, отворів*, які спричиняють небезпеку виникнення щілинної корозії. Тому вважають, що замість кутових профілей або швелерів доцільно використовувати балки Т-подібного перерізу з меншою площею поверхні, які не мають недоступних щілин та зазорів.

Злитність перерізу (відношення периметра перерізу до його площі) характеризує поверхню, що контактує з корозійним середовищем, тому оптимальними вважають перерізи з мінімальною злитністю. Найбільшу стійкість мають суцільні перерізи з формою круга або прямокутника, трубчасті круглі або прямокутні з внутрішньою порожниною, що закрита з торців від середовища.

Характер з’єднання елементів металоконструкцій суттєво впливає на корозійну стійкість. У конструкціях з клепанними та болтовими з’єднаннями внаслідок накопичення вологи у щілинах і зазорах розвивається корозійний процес, що може призвести до розпирання з’єднання. З цієї причини рекомендують використовувати зварні з’єднання, кількість щілин і зазорів у яких є меншою. При неможливості зварювання деталей, як, наприклад, для алюмінієвих сплавів, елементи перед клепанням захищають грунтовками.

Обтічність елементів металоконструкцій забезпечує випаровування води з поверхні, а отже, і тривалість перебігу корозійного процесу, швидкість якого залежить від конструктивної форми перерізу елементів конструкції, як показано на рисунку 5.2. Щоб уникнути накопичення води, бруду та солей в окремих частинах конструкції (рис. 5.3,а), при випаровуванні яких утворюється досить корозивний концентрований розчин, застосовують таке розташування

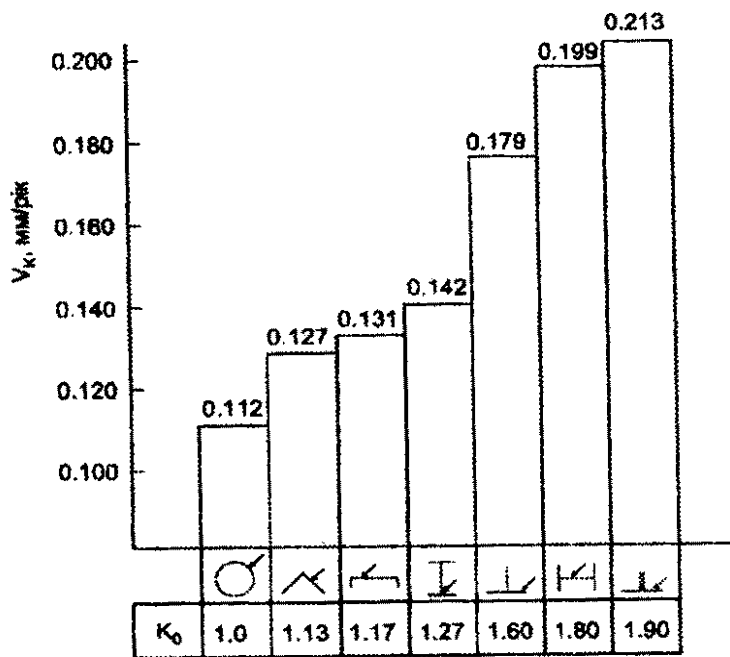


Рисунок 5.2 – Вплив форми перерізу поверхні зразків на абсолютну та відносну швидкість атмосферної корозії

деталей, при якому накопичення води не відбувається (рис. 5.3,б, в), або вона видаляється через дренажні отвори (рис. 5.3,г). Конструктивні форми споруд та обладнання мають забезпечувати можливість нанесення якісних покриттів та їх відновлення в процесі експлуатації, а також під час ремонту виробів. Так, у фарбованих конструкціях слід відмовлятися від використання гострих кутів,

на вершинах яких виникають внутрішні напружки, що викликають відшарування покриття.

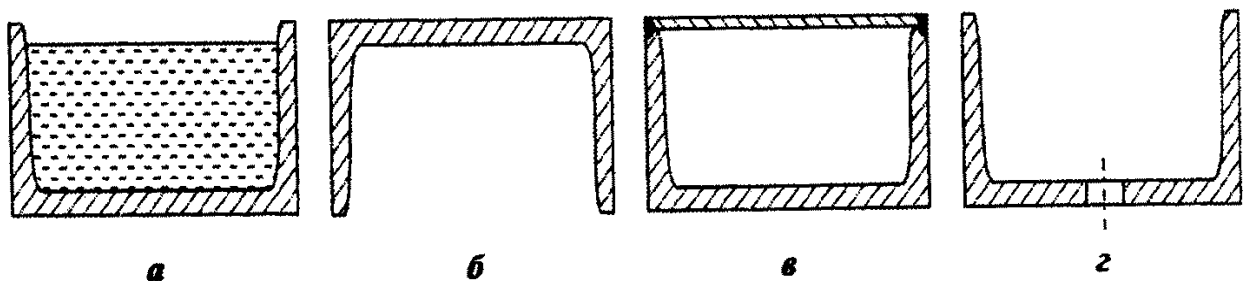


Рисунок 5.3 – Накопичення води у конструктивних елементах (а) та приклади його усунення за рахунок ефективного розташування (б), ізоляції від середовища (в) та видалення через дренажні отвори (г)

5.3 Легування металів

5.3.1 Загальні принципи легування

Основною метою легування є створення корозійно стійких сплавів, яке досягається різними шляхами:

- підвищенням термодинамічної стабільності за рахунок введення більш електропозитивного компонента (легування міді золотом, нікелю – міддю, хромистих сталей – нікелем);
- гальмуванням катодного процесу або зниженням площі катодних ділянок за рахунок введення елемента з високою перенапругою катодної реакції;
- гальмуванням анодної реакції за рахунок підвищення здатності сплаву до пасивації (введення до заліза, нікелю та їхніх сплавів хрому, а до хромо-нікелевих сталей – титану, танталу, ніобію) або введенням активних катодних домішок.

Підвищення термодинамічної стабільності сплавів за фізичною суттю еквівалентне зближенню рівноважних потенціалів анодної і катодної реакцій. Цей шлях недоцільний у природних умовах (наявність кисню і води в атмосфері, ґрунті), а також у численних експлуатаційних середовищах через низьку термодинамічну стійкість більшості конструкційних матеріалів, тому він і не знайшов широкого використання.

Область застосування легування з метою гальмування катодних процесів, наприклад, за рахунок підвищення перенапруги виділення водню, також обмежена і здебільшого поширюється на випадки корозії з водневою деполяризацією (метал знаходиться в активному стані). Так, корозійну стійкість цинку підвищують шляхом його амальгамування (у срібно-цинкових та марганцево-цинкових хімічних джерелах струму).

Найбільш ефективним шляхом створення корозійно стійких сплавів є гальмування анодної реакції, тобто легування такими домішками, які істотно полегшують перехід основи сплаву до пасивного стану або підвищують стійкість останнього.

Проаналізуємо за допомогою поляризаційної залежності металу, що схильний до пасивації, основні напрямки підвищення корозійної стійкості за рахунок легування.

1. Підвищення схильності основи сплаву до пасивації (при незмінному характері катодної реакції) досягають за рахунок введення значної кількості металу з високою здатністю до пасивації, який має низькі потенціал і струм пасивації. Прикладом такого легування є хромисті сталі, що містять до 30 % хрому. До недавнього часу такий шлях легування був основним.

2. Катодне легування (модифікування) – це підвищення ефективності катодного процесу за рахунок зниження перенапруги катодної реакції. Потенціал сплаву стає більш позитивним, ніж потенціал основи, і відповідає області стійкого пасивного стану. Суттєво, що при цьому потенціал корозії має бути меншим за потенціал пітінгоутворення або транспасивності початкового металу. Таке легування досягається введенням незначної кількості домішок, тому не змінює фізичних характеристик матеріалу (пластичності, електропровідності, твердості та ін.) і є більш економічним. Якщо корозія проходить з водневою деполаризацією, то найбільш ефективними домішками є компоненти з низькою перенапругою виділення водню, стійкі до дії середовища: паладій, платина, рутеній, мідь, нікель, молібден, вольфрам і деякі сполуки (карбіди, нітриди, силіциди).

5.3.2 Вплив легуючих компонентів на пасивацію сплавів

З аналізу природи явища пасивності відомо, що метал пасивується тим легше, чим меншими є густина струму та потенціал його пасивації. Для стійкого пасивного стану характерні низькі значення потенціалу і струму повної пасивності, а також достатньо позитивні потенціали пітінгоутворення та транспасивності.

Виходячи з цього, розглянемо вплив деяких домішок на корозійну стійкість залізохромистих сталей (рис. 5.4) і титану (рис. 5.5). Слід відзначити, що підвищення вмісту хрому не тільки полегшує пасивацію сплаву, а й приводить до зростання швидкості корозії в активному стані (поблизу стаціонарного поте-

нціалу) та зменшення потенціалу транспасивності, що відповідає процесу утворення розчинних сполук $Cr(VI)$. Введення нікелю, навпаки, підвищує стійкість в активному стані, але ускладнює пасивацію, однак його вводять для поліпшення технологічних і міцнісних властивостей матеріалу. Введення молібдену, ванадію, вольфраму підвищує стійкість сплавів до пітінгової корозії, хоча також сприяє переходу до транспасивного стану.

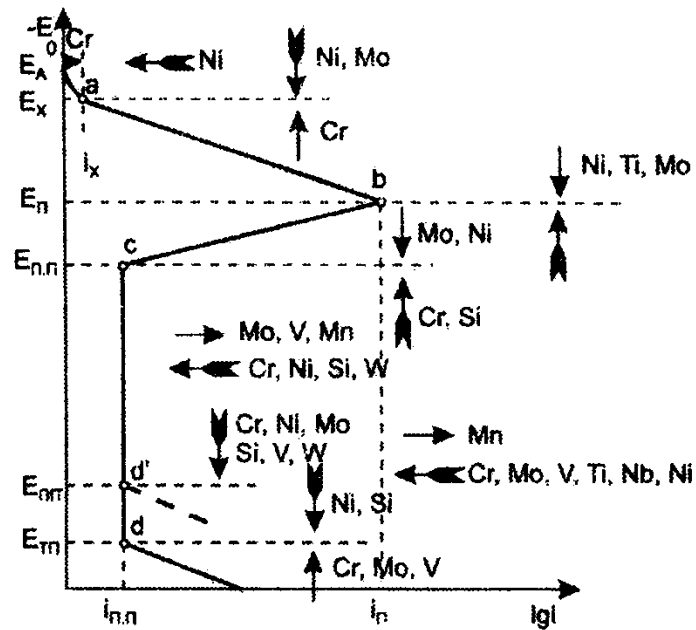


Рисунок 5.4 – Вплив легуючих домішок на корозійну стійкість залізохромистих сталей за Н.Д.Томашовим та Г.П.Черновою

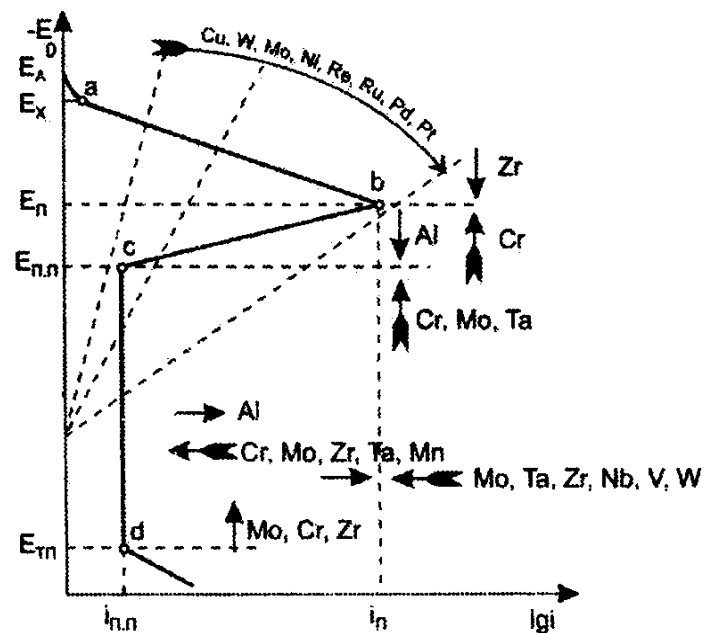


Рисунок 5.5 – Вплив легуючих домішок на корозійну стійкість титану за Н.Д.Томашовим та Г.П.Черновою

Найбільш сприятливим компонентом для легування титану є тантал, який полегшує пасивацію і підвищує стійкість пасивного стану основи. Хром і молібден впливають таким же чином, але, відповідно до викладених раніше причин, підвищують схильність сплаву до транспасивності. Алюміній погіршує процес пасивації титану, але тим не менше його використовують (до 5%) як найбільш доступний легуючий компонент для поліпшення механічних властивостей.

Наведені приклади дозволяють висвітлити деякі *особливості та характерні риси легування*.

♦ Найбільш перспективним напрямком є легування з метою гальмування анодної реакції порівняно з підвищенням термодинамічної стабільності або катодної ефективності сплаву.

♦ Легування, що безпосередньо підвищує схильність основи до пасивації, вимагає введення значної кількості домішки, що приводить до змін структури, технології і властивостей сплаву. Основними умовами для вибору домішки та отримання позитивного ефекту при такому легуванні є наступні: підвищення схильності сплавів до переходу у пасивний стан та стійкості пасивного стану сплавів порівняно з металом-основою; здатність утворювати тверді розчини з основою сплаву в широких концентраційних межах та не приводити до погіршення їх фізичних і технологічних властивостей.

♦ Катодне модифікування потребує введення невеликої кількості (0,1...0,3%) домішок, тому технологічні і механічні властивості матеріалу не змінюються, хоча самі домішки є дорогими. Вибір домішок здійснюють, виходячи з таких умов: забезпечення значень катодного струму для переходу сплаву до пасивного стану, що перевищує струм пасивації при потенціалі пасивації; достатньо негативні значення потенціалів пасивації і повної пасивності та позитивні – потенціалів пітінгоутворення і транспасивності; катодна домішка повинна бути стійкою у даному середовищі та мати низьку перенапругу виділення водню.

♦ Вплив легуючого компонента на корозійну стійкість сплаву залежить від складу середовища: домішка молібдену до титану підвищує стійкість останнього у хлоридній і сульфатній кислотах, але знижує – у нітратній.

♦ Корозійностійкі структури формуються в тому випадку, коли в поверхневому шарі сплаву іде рівномірне накопичення атомів стійкого або схильного до пасивації компонента, або якщо місцеве (локальне) накопичення більш благородного компонента сприяє пасивації основи сплаву.

♦ Оскільки сплави є гетерогенними електрохімічними системами, то корозійна стійкість не притаманна їм у початковому стані, а формується внаслідок взаємодії з агресивним середовищем, під час якої здійснюється перебудова поверхневих шарів. Для корозійностійких сплавів це відбувається швидко та обмежується утворенням одного або декількох молекулярних шарів з підвищеним вмістом легуючого компонента.

♦ Утворені за рахунок легування гетерогенні (дво- або багатофазні) сплави є менш придатними для використання порівняно з гомогенними (твердими розчинами) або аморфними, бо наявність фазової неоднорідності чи концентраційної негомогенності знижує корозійну стійкість через недосконалість пасивного стану на гетерогенних поверхнях. Такі сплави схильні до пітінгової, міжкристалітної корозії та корозійного розтріскування.

5.3.3 Корозійностійкі сталі

Сплави феруму з карбоном залежно від вмісту останнього називають *сталями* ($C < 2,14 \%$) або *чавунами* ($C > 2,14 \%$). Додаванням легуючих домішок до складу вуглецевих сталей можна суттєво підвищити їх корозійний опір, тому такі корозійностійкі сталі носять назву *нержавіючих*. Нержавіючі сталі поділяють на три великі групи залежно від їх металургійної структури: мартенситні, феритні, аустенітні. При нагріванні вуглецевої сталі до високих температур вона утворює гранецентровану кубічну структуру, яку називають *аустенітною*. При відносно повільному охолодженні до кімнатної температури вона переходить в об'ємноцентровану структуру, що носить назву *феритної*, а якщо охолодження відбувається швидко, то виникає некубічна фаза – *мартенситна*.

Ферит – м'який, мартенсит відзначається твердістю, тому сталі з високою твердістю одержують за рахунок перебудови їх структури у мартенситну, причому додавання хрому дозволяє одержувати мартенсит і при доволі низьких швидкостях охолодження.

Мартенситні сталі. Такі сталі завдяки легуванню хромом мають значну корозійну стійкість у поєднанні з високою міцністю та твердістю. Свою здатність до пасивації хром „поширює» і на сплави з ферумом за умови, що він входить до складу твердого розчину з концентрацією не менше 12%. У промисловості мартенситні нержавіючі сталі часто виготовляють з граничною кількістю хрому (близько 14%) без додавання інших легуючих компонентів.

Феритні сталі. Ці нержавіючі сталі з більш високим вмістом хрому мають підвищену корозійну стійкість порівняно з мартенситними сталями, але недостатні механічні властивості обмежують їх застосування. Феритні сталі мало схильні до атмосферної корозії, тому застосовуються для виготовлення деталей автомобілів, деяких архітектурних та інженерних споруд, технологічного обладнання для харчової і хімічної промисловості.

Аустенітні сталі. Сталі аустенітного класу є найбільш поширеними серед нержавіючих. Легування хромистих сталей такими елементами, як нікель, попереджає утворення мартенситу та фериту і зберігає аустенітну структуру при кімнатних температурах. Такі сталі мають підвищену, порівняно з хромистими, корозійну стійкість. Суттєвою їх щодо феритних сталей є їхня технологічність: ці сталі мають високу пластичність і в'язкість, добре зварюються. Для одержання аустенітної структури в сталь, що містить хрому 18% та карбону 0,1%, необхідно додати нікелю не менше, ніж 8...10%. Сталі з вмістом 18% Cr та 9... 10% Ni є найпоширенішими сталями аустенітного класу. Основним їх недоліком є схильність до міжкристалітної корозії, яка виникає, наприклад, якщо сталь при термообробці або зварюванні нагріти до температур 800...1100 К, оскільки це призведе до зв'язування хрому у карбіди (по межах зерен) та втрати матеріалом протикорозійних властивостей. Для підвищення стійкості проти МКК до складу сталей вводять елементи з більш високою карбідоутворюючою

здатністю (титан, ніобій), а проти таких локальних видів корозії, як пітингова та щілинна корозія, додають молібден, що приводить до необхідності введення й інших домішок для збереження аустенітної структури. Саме з таких корозійно-стійких сталей виготовляють численні деталі та вузли апаратів, що експлуатуються у корозійних середовищах хімічних і нафтохімічних виробництв, елементи теплообмінної апаратури (рис. 5.6), які при товщині стінки 0,3...1,0 мм працюють у високомінералізованих водах при температурі 300...370 К і підвищеному тиску, та інше.

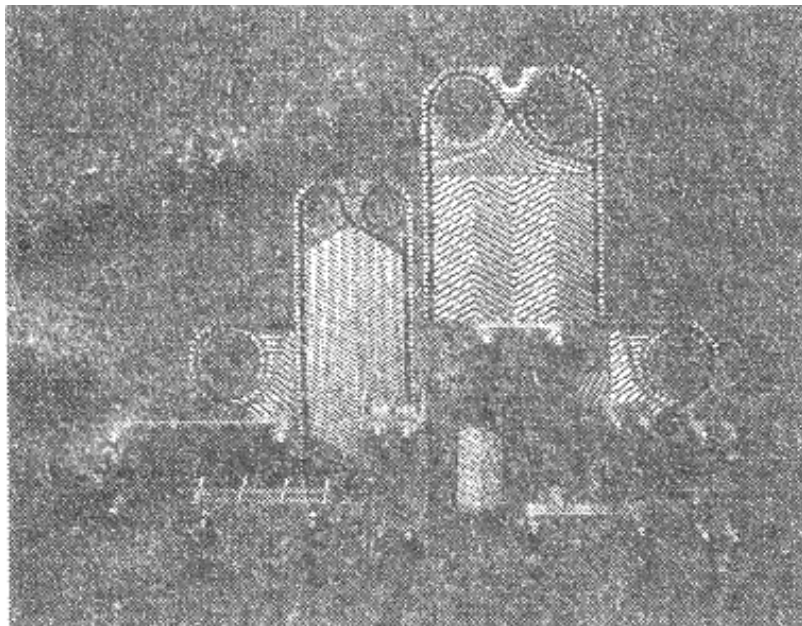


Рисунок 5.6 – Пластини теплообмінної апаратури, виготовлені з нержавіючих сталей

Для позначення елементів у легованих корозійностійких сталях застосовують літери (табл. 5.1). Цифри після літери вказують приблизний вміст легуючого елемента у відсотках, лише вміст карбону наводять у сотих частках відсотка. Відсутність цифри після літери означає, що середній вміст елемента є меншим або приблизно дорівнює 1%. При користуванні такими позначеннями треба пам'ятати, що карбон окремою літерою не позначають, але цифри, що відбивають його вміст у сталі, завжди стоять першими. Так, сталь складу 0,36...0,44% *C* та 0,8...1,1% *Cr* позначають як 40X; а сталь складу 0,27...0,34% *C*, 2,3...2,7 % *Cr*, 0,2...0,3% *Mo*, 0,06...0,12% *V* – 30X3МФ. Літера А відповідає присутності нітрогену як легуючого елемента тільки в тому випадку, коли сто-

їть у середині марки сталі, у кінці марки її наводять для позначення високоякісних інструментальних сталей (наприклад: 30ХГСА, 12ХНЗА).

Приклади найпоширеніших нержавіючих сталей наведено в таблиці 5.2.

Таблиця 5.1 – Позначення легуючих елементів корозійностійких сталей

Позначення	Елемент	Позначення	Елемент
А	нітроген	П	Фосфор
Б	ніобій	Р	Бор
В	вольфрам	С	Силіцій
Г	манган	Т	Титан
д	купрум	Ф	Ванадій
к	кобальт	Х	Хром
м	молібден	Ц	Цирконій
н	нікель	Ю	Алюміній

Таблиця 5.2 – Хімічний склад (%) і структура корозійностійких сталей

Сталь	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>	Інші елементи	Структура
20Х13	0,16.0,25	12...14	-	-	$Mn \leq 0,8$	Мартенсит
40Х13	0,36...0,45	12...14	-	-	$Mn \leq 0,8$	- // -
12Х17	менше 0,12	16...18	-	-	$Mn \leq 0,8$	Ферит
15Х28	менше 0,15	27...30	-	-	$Mn \leq 0,8$	- // -
08Х18Н10	менше 0,08	17...19	9...11	-	$Mn \leq 2$	Аустеніт
12Х18Н9	менше 0,12	17...19	8...10	-	$Mn \leq 2$	- // -
12Х18Н9Т	менше 0,12	17...19	8...9,5	0,6...0,8	$Mn \leq 2$	- // -
09Х16Н4Б	0,08...0,12	16...18	5,5...6,5	$\sim 0,1Nb$	$Mn \leq 0,8$	Мартенсит
10Х17Н13МЗТ	0,1	16...18	12...14	0,5...0,7	$Mn \leq 2$ $Mo \ 3..4$	Аустеніт

Примітка. Для всіх сталей: $S < 0,025 \%$; $P < 0,035 \%$; $Si < 0,8 \%$.

5.4 Захисні покриття

Покриття, що використовують для протикорозійного захисту металів, поділяють (рис. 5.7) на такі групи:

- неорганічні (металеві та неметалеві – оксидні, сольові, скломалеві);
- органічні (полімерні, лакофарбові, мастильні);
- комбіновані (композиційні, багатошарові).

Основною функцією будь-яких протикорозійних покриттів є ізоляція металу від агресивного середовища, тому головними вимогам до них будуть:

- достатня товщина і суцільність (відсутність пор);
- висока адгезія до металу-основи (міцність зчеплення);
- рівномірність розподілу по поверхні металу;
- непроникність для складових компонентів навколишнього середовища;
- твердість і зносостійкість;
- коефіцієнт теплового розширення покриття має бути близьким до відповідного коефіцієнта металу.

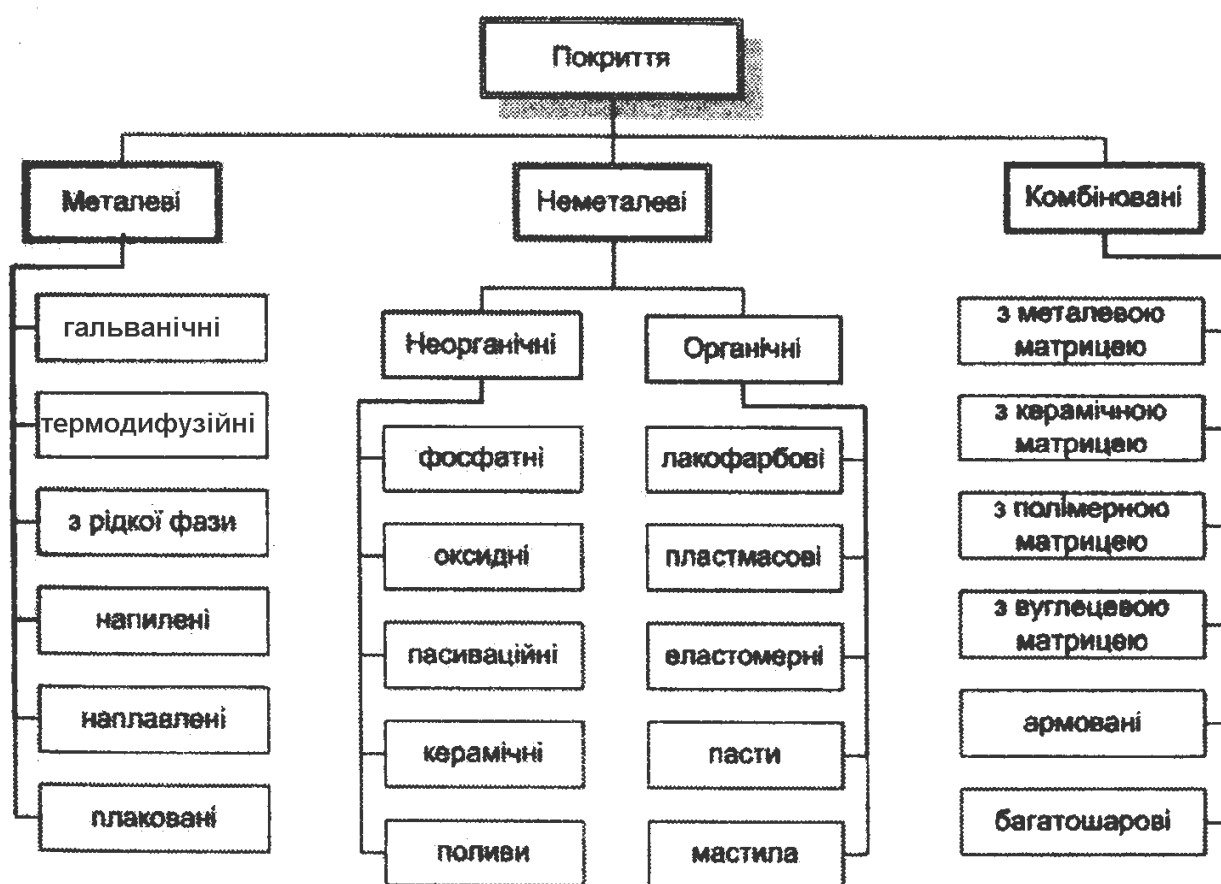


Рисунок 5.7 – Класифікація протикорозійних покриттів

5.4.1 Покриття неорганічні

Металеві покриття класифікують за призначенням на *захисні* (їх товщина залежить від умов експлуатації), *спеціальні* (теплоізоляційні, електротехнічні, зносостійкі, оптичні) та *декоративні*.

За механізмом захисної дії металеві покриття поділяють на *катодні* й *анодні*. Якщо покриття має більш позитивний потенціал, ніж захищуваний метал, його називають *катодним* (наприклад, мідне покриття сталевого виробу). При порушенні суцільності такого покриття на поверхні захищуваного металу відбуватиметься анодна реакція, і швидкість корозії різко зростатиме (рис. 5.8,а). Якщо покриття має більш негативний потенціал щодо металу основи, його називають *анодним* (наприклад, цинкове покриття на сталі). Таке покриття буде захищати метал не тільки механічно, а й електрохімічно, оскільки на поверхні металу під покриттям, навіть при порушенні суцільності останнього, проходитиме катодна реакція відновлення деполаризатора (рис. 5.8,б).

Таким чином, катодне покриття повинно бути суцільним і непроникним для агресивного середовища, тоді як до поруватості анодного покриття ставляться менш високі вимоги, але його товщина повинна відповідати умовам експлуатації і забезпечувати певний термін захисту.

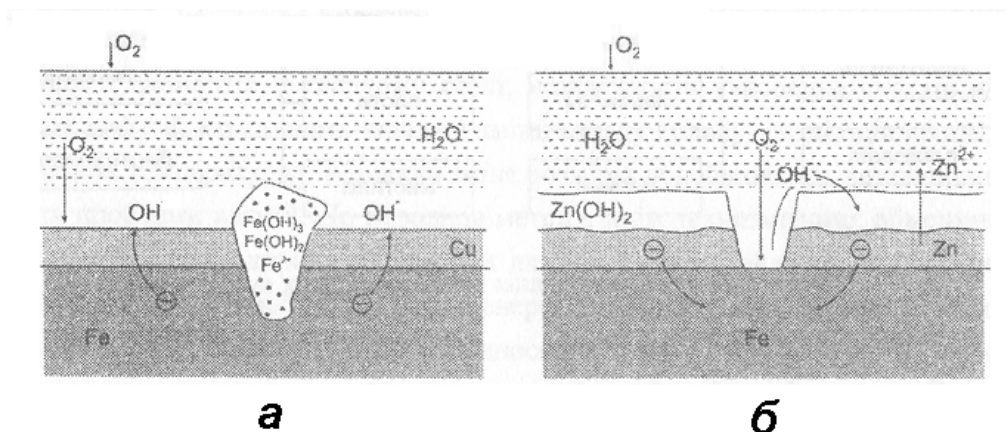


Рисунок 5.8 – Схема, що пояснює механізм захисної дії катодних (а) та анодних (б) покриттів

За способами нанесення металеві покриття поділяють на дві великі групи. *Хімічні* утворюються на поверхні металу внаслідок перебігу окисно-відновних реакцій у водних розчинах або катодного осадження. *Контактні*, або *фізичні*, наносять гарячим способом, термомеханічною, дифузійною металізацією, розпиленням.

Гарячий спосіб нанесення полягає у зануренні виробу на декілька секунд до ванни з розтопленим металом, який має низьку температуру плавлення (див.

табл. 2.1), наприклад: з цинком, оловом, свинцем, алюмінієм. Перед нанесенням покриття поверхню металу обробляють флюсом, який, приміром, складається з 66,4% амоній хлориду, 6% гліцерину, 38,4% цинк хлориду. Флюс захищає розтоп від окислення і, крім того, видаляє з поверхні оксидні та інші плівки, що поліпшує адгезію основного металу до покриття. Гарячим способом наносять покриття на готові вироби, виготовлені здебільшого зі сталі і чавуну, і на напівфабрикати з них (листи, труби, дріт). Товщина покриття залежить від призначення виробу, природи металу, температури, часу витримки виробу в розтопі й становить від декількох мікрометрів до міліметрів.

Гарячий спосіб не забезпечує отримання рівномірних за товщиною покриттів, тому не застосовується для виробів з вузькими отворами, різьбою та виробів великих розмірів.

Термомеханічний спосіб {планування} – це нанесення металевих покриттів шляхом гарячої прокатки, при якій утворюється стійке з'єднання двох металів за рахунок їхньої взаємної дифузії. Плакування застосовують для металів і сплавів, що гарно зварюються (вуглецеві, кислотостійкі сталі, дюралюміні, сплави міді тощо), й одержують дво- та багатошарові метали. Захисними покриттями при плакуванні є алюміній, тантал, молібден, титан, нікель, корозійно-стійка сталь та ін. Товщина плакуючого шару становить 3...60% від товщини основного металу. Таким способом від корозії захищають автоклави, фасонні вироби, листи, судини та інше обладнання. Плаковані вироби застосовують у хімічній, нафтопереробній, харчовій та інших галузях промисловості.

Металізація – процес нанесення розтопленого металу на поверхню виробу стислим повітрям або інертним газом. Покриття на виробі утворюється внаслідок прилипання і вклинення частинок металу в пори та нерівності поверхні. Міцність зчеплення покриття з основним металом залежить від розміру частинок, швидкості їхнього польоту, деформації при ударі об поверхню. Покриття, що утворюється, має лускоподібну структуру і високу поруватість, яку можна мінімізувати за рахунок збільшення товщини покриття, шліфування, полірування або додаткового нанесення лаків і фарб. Металізацію здебільшого за-

стосовують для захисту від корозії крупногабаритних конструкцій і споруд, наприклад, залізничних мостів, газгольдерів, паль, корабельних і морських труб, вулканізаційних котлів і дрібних виробів, до яких інші способи використати неможливо.

Вироби, що експлуатують у повітрі або у ґрунті, покривають цинком та алюмінієм товщиною від 0,05 до 4 мм; у контакті з водяною парою або морською атмосферою – алюмінієм товщиною до 0,3 мм; з розчинами сульфатної кислоти та її солей – свинцем. Слід відзначити, що при металізації витрачається велика кількість металу, покриття має порувату структуру, нерівномірну товщину, низьку адгезію до основи.

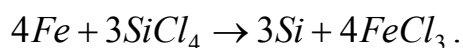
Дифузійна металізація – процес насичення поверхні виробів при високій температурі стійкими до агресивного середовища елементами: алюмінієм, хромом, кремнієм, бором. При спільному нагріванні виробу і матеріалу покриття останній в атомному стані дифундує в поверхневий шар виробу, що забезпечує гарне зчеплення з основою. Поверхневий шар, що утворюється, набуває стійкості до газової корозії, підвищену твердість і зносостійкість.

Алітування – процес введення алюмінію в поверхневий шар сталі, чавуну, міді. Найчастіше його виконують нагріванням виробів з порошкоподібною сумішшю, що складається з алюмінію (або фероалюмінію) – 45%, алюміній оксиду – 53% та амоній хлориду – 2%. Алітування використовують для захисту прокату, поковок, муфт, котельної арматури та інших виробів. Алітовані вироби стійкі у газах, до складу яких входять сульфурвмісні сполуки, їх можна використовувати замість жаростійких сталей.

Хромування – процес насичення поверхневих шарів з сталі або чавуну хромом, що здійснюється при температурі 1300...1400 К протягом 20...25 год у рідкому, газоподібному або твердому середовищах. Поверхневий шар хромова-них виробів стійкий до багатьох корозійних середовищ, бо хром утворює з компонентами сталі тверді розчини та хромисті сполуки, а з карбоном і ферумом – карбідний шар. Хромовані заготовки піддаються згинанню, волочінню, штамповці, обробці на пресах, прокатці без порушення захисних властивостей.

Такі вироби широко використовують у хімічній, нафтохімічній та інших галузях промисловості, особливо при контакті з окисними середовищами.

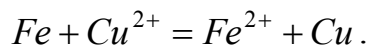
Силіціювання – процес насичення поверхні сталі або чавуну кремнієм, який проводять із застосуванням порошків (суміш феросиліцію, шамоту та амоній хлориду) або газоподібних сполук кремнію (SiF_4 , $SiCl_4$) при температурі 1400...1500 К протягом 10...24 год:



Залежно від температури і часу силіціювання глибина проникнення кремнію становить до 1,0 мм. Поверхня виробів з таким покриттям тверда, зносостійка, має високій хімічний опір до дії розчинів нітратної, сульфатної кислот та їх солей, до атмосферної корозії. Таким способом захищають сталеві труби, деталі насосів для кислот і солей, арматуру, деталі тракторів та автомобілів.

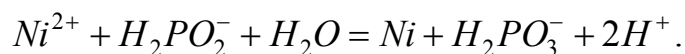
5.4.2 Хімічні покриття

Імерсійні металеві покриття отримують шляхом контактного витіснення металу з розчину його солі, наприклад, покриття міддю по сталевій основі:



Такий метод є простим і дешевим, але покриття мають низьку адгезію та незначну товщину (до 1 мкм).

Хімічний спосіб нанесення металевих покриттів здійснюють також відновленням відповідних катіонів у розчині, наприклад, „хімічний нікель” з кислого розчину, що містить іон $H_2PO_2^-$:

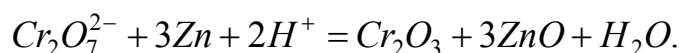


Хімічне нікелювання дозволяє отримати рівномірні за товщиною покриття на поверхні деталей складної конфігурації (нерівнодоступні місця) з глухими отворами, а також на неелектропровідних поверхнях. Недоліком таких покриттів є їхня мала товщина та велика собівартість.

Неметалеві хімічні покриття (*конверсійні*) утворюються на поверхні металу внаслідок його взаємодії з розчином та є, як правило, важкорозчинними сполуками: фосфатами, оксидами, гідроксидами тощо. *Фосфатування* заліза,

цинку, алюмінію здійснюють шляхом обробки у розчинах фосфатної кислоти, натрій або амоній дигідрофосфату з домішками іонів цинку, нікелю, флуорид-іонів, органічних сполук. При обробці поверхневі атоми заліза іонізуються, значення рН приповерхневого шару розчину підвищується, а на поверхні утворюються важкорозчинні фосфати. Отримані покриття є поруватими, тому для підвищення захисної дії їх наповнюють мастилами. Фосфатування використовують для захисту деталей зброї, машин та апаратів, що експлуатують у досить м'яких умовах, а також для підвищення адгезії лакофарбових матеріалів і зниження швидкості корозії основи під шаром органічного покриття (наприклад, комбінацією фосфатних та лакофарбових покриттів захищають холоднокатані листи кузовів автомашин).

Хроматування виробів з цинку, алюмінію, магнію, латуней полягає у створенні на поверхні, яку захищають, суміші оксидів хрому (III) та відповідного металу під дією хроматної кислоти або хроматів, що містять домішки (фосфатну або хлоридну кислоти):



Залежно від складу розчину, терміну обробки та інших чинників отримують покриття різних кольорів. Хроматування застосовують для пасивації цинкових покриттів та захисту оцинкованої сталі, а також як підшарок перед нанесенням лакофарбових покриттів на алюміній.

Газофазні покриття отримують при високих температурах за рахунок хімічної взаємодії металів з газами (оксидування, азотування та ін.).

5.4.3 Гальванохімічні покриття

Електрохімічний метод нанесення покриттів є найбільш поширеним серед хімічних і полягає в осадженні на електроді покриття з водних, неводних розчинів, розтопів солей під дією струму від зовнішнього джерела (див. розд. 6).

Катодним осадженням наносять покриття металами та сплавами: *захисні* (цинк, олово), *захисно-декоративні* (нікель, хром), *зносостійкі* (твердий хром), *функціональні* (покриття сплавами для зниження перехідного електричного

опору, підвищення оптичних властивостей тощо). Недоліком методу є його висока енергоємність, нерівномірність товщини покриття на виробках складної конфігурації, небезпека наводнювання поверхні металу, неможливість використання для крупногабаритного обладнання, складність забезпечення екологічної безпеки.

Анодним осадженням наносять оксидні покриття на поверхню заліза, Алюмінію, цирконію та інших металів. При анодній поляризації металів у водних розчинах кислот (алюміній) або лугів (залізо, сталь) на їхній поверхні формуються оксидні плівки різного складу та товщини, які захищають метали від руйнування в експлуатаційних умовах, але можуть виконувати й інші функції (є напівпровідниками або діелектриками – оксиди ніобію, танталу, олова).

З водних розчинів або розтопів органічних речовин (мономерів) на електродах (аноді або катоді) можна осаджувати й органічні покриття. Незважаючи на високу поруватість, малу товщину, велику собівартість, їх використовують для протикорозійного захисту, наприклад, теплостійної апаратури.

Електрофоретичний метод нанесення покриттів відрізняється від попереднього використанням водних дисперсій для співосадження полімеру та домішки (наприклад, фторпласту).

5.5 Захисні органічні покриття

Найбільш поширеним способом протикорозійного захисту є використання органічних покриттів, до яких відносять емалі, лаки і фарби, покриття гумою, полімерами, пластичними масами, мастилами тощо. їх асортимент дуже широкий: тільки лакофарбових покриттів, наприклад, налічується декілька тисяч найменувань.

5.5.1 Лакофарбові покриття

До складу лакофарбових матеріалів входять плівкоутворюючі речовини, розчинники, пластифікатори, пігменти, наповнювачі, каталізатори (сикативи).

Плівкоутворюючі речовини (олії, природні та синтетичні високомолекулярні смоли, ефіри клітковини, тваринні клеї, рідке скло, декстрин, казеїн) зда-

тні утворювати тонкі стійкі плівки на поверхні металу. Матеріал плівкоутворювача вітчизняні виробники позначають буквами (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Індеси плівкоутворюючих матеріалів

Індекс	Плівкоутворююча основа	Індекс	Плівкоутворююча основа
АК	Акрилові смоли	ПС	Полістирольні смоли
БТ	Бітуми, асфальти, пек	ПФ	Пентафталі
ВЛ	Полівінілацетальні смоли	УР	Поліуретанові смоли
ГФ	Гліфталі	ФЛ	Фенольні смоли
КО	Кремнійорганічні смоли	ФП	Фторопласти
КЧ	Каучуки	ХВ	Полівінілхлоридні
МА	Олії	ХС	Співполімери вінілхлориду
МЛ	Меламінові смоли	ЕП	Епоксидні смоли
НЦ	Нітроцелюлозні	ЕФ	Епоксифіри

Розчинниками плівкоутворюючих речовин є спирти (етанол, бутанол), ацетон, бензин, скипидар, толуол, ксилол, етилацетат та ін.

Зв'язуючі речовини – лаки (розчини смол у летких розчинниках) та оліфи (олії, які тверднуть під впливом світла та кисню).

Пластифікатори (касторове масло, каучуки, дибутилфталат, трикрезилфосфат, хлорований нафталін та ін.) надають покриттям необхідної еластичності. Кількість їх становить 20...75% від маси плівкоутворювача.

Барвники та пігменти надають покриттям певного кольору, причому барвники (органічні речовини) розчиняються в них, а пігменти знаходяться у нерозчинному мікродисперсному стані (0.5...5 мкм). Як пігменти використовують охра, титанові та цинкові білила, залізний сурик, свинцевий і цинковий крон, хром (III) оксид, порошки металів та ін. Пігменти підвищують твердість, зносостійкість, водонепроникність, механічну міцність плівок, надають їм інгібіторних (хромати, крони) або протекторних (оксиди цинку, титану) властивостей.

Наповнювачі – це інертні речовини (крейда, тальк, каолін, азбестовий пил, шпатові матеріали та ін.), що вводять для зниження витрат пігментів та, відповідно, вартості покриття.

Каталізатори-сикативи – солі жирних органічних кислот мангану (II) та кобальту (II) – вводять до складу композиції для прискорення висихання ма-

сляних плівок.

На поверхню виробів лакофарбові матеріали наносять за допомогою пензля, валика, шляхом розпилення, занурювання, поливання, вальцювання, електростатичним способом.

Серед лакофарбових матеріалів розрізняють лаки, фарби, ґрунтовки, шпатлівки.

Лаки – розчини плівкоутворюючих речовин в органічних розчинниках. *Фарби* – суспензії пігментів у плівкоутворюючих речовинах. Основою масляних фарб служать оліфи, емалевих – лаки. Для отримання стійкого зчеплення покриття з поверхнею виробу використовують *ґрунтівки*, а для попереднього усунення рисок, заглиблень та дефектів поверхні металу – *шпатлівки*, які складаються з плівкоутворюючого матеріалу, наповнювачів, пігментів.

Захист від корозії лакофарбовими покриттями забезпечується наступними

- уповільненням доступу середовища до поверхні металу;
- високим електричним опором, який перешкоджає протіканню корозійних струмів;
- гальмуванням корозійних процесів за рахунок інгібіруючої дії пігментів;
- зниженням активної поверхні металу та підвищенням енергії його іонізації внаслідок виникнення адгезійної взаємодії між металом і покриттям (наприклад, ґрунтовки забезпечують адгезію за рахунок хімічної взаємодії між їх компонентами та металом).

Лакофарбові захисні покриття класифікують за призначенням і позначають відповідним цифровим кодом (табл. 5.4), у якому перша цифра відповідає типу покриття, а наступні – порядковому номеру розробки. Таким чином, загальне позначення лакофарбових матеріалів складається з літер, які вказують на тип плівкоутворювача (див. табл. 5.3) та призначення покриття. Наприклад, емаль ЕП-755 виготовлена на основі епоксидної смоли та є хімічно стійкою.

Атмосферостійкі покриття застосовують для захисту літаків, автомобілів, залізничних вагонів, мотоциклів, обладнання, приладів та ін. Вони стійкі до впливу кисню, води, сонячної радіації при температурі навколишнього середовища.

Хімічно стійкі покриття використовують для захисту апаратури, обладнання, приладів від дії кислот, лугів, розчинників, агресивних газів. Такі покриття виготовляють на основі епоксидних, поліуретанових, вінілхлоридних, фенолоформальдегідних, флуорганічних та інших полімерів.

На основі епоксидних сполук готують покриття, стійкі до впливу розчинів $NaOH$ (до 25%) при нагріванні до температури 400 К, хлоридної (до 25%), сульфатної (до 70%), ортофосфатної, нітратної кислот, хлору, хлороформу, бензину. Вони еластичні, волого- та атмосферостійкі, мають високі електроізоляційні й механічні властивості.

Для захисту гальванічних ванн, апаратів хімічного водоочищення, морських і річкових судів застосовують покриття на основі сополімерів вінілхлориду. Вони стійкі до дії нітратної, хлоридної, сульфатної, етанової та інших кислот, лугів, масел і газів, що містять SO_2 , SO_3 , N_2O_3 , NH_3 , HCl . Сховища нафти і нафтопродуктів, вироби зі сплавів мангану й алюмінію, що працюють в умовах тропічного клімату, покривають лаками, емалями, ґрунтовками, шпатлівками на основі поліуретанів. Широке застосування знаходять покриття на основі фторопластів, фенолоформальдегідних сполук.

Таблиця 5.4 – Класифікація лакофарбових покриттів за призначенням

Тип покриття	Призначення	Позначення
Атмосферостійкі	Для зовнішніх робіт	1
Обмежено атмосферостійкі	Для внутрішніх робіт	2
Водостійкі	Морська, прісна вода, її пара	4
Спеціальні	Проти біобростання, стійкі до опромінювання	5
Маслобензостійкі	У середовищі світлих нафтопродуктів	6
Хімічностійкі	Кислоти, луги	7
Термостійкі	При підвищених температурах	8
Електроізоляційні	Ізоляція	9
Ґрунтовки	Для безпосереднього нанесення на поверхню металу	0
Шпатлівки	Для підготовки поверхні	00

Термостійкі покриття використовують для захисту окремих деталей машин та апаратів від дії підвищених температур (понад 450 К). Покриття на ос-

нові кремнійорганічних сполук при тривалому впливі стійкі до температури 500 К, при короткочасному – до 800... 1100 К. Таку емаль використовують для захисту автомобільних радіаторів, калориферів, вентиляційних і сушильних камер, арматури хімічних заводів.

Фарби, що запобігають обростанню суден черепашками, молюсками, готують на основі перхлорвінілової смоли або з використанням сополімерів вінілхлориду з вінілацетатом; вводять до їх складу біоцидні сполуки купруму, гідраргіруму та арсену.

5.5.2 Покриття полімерами

Металоконструкції і різноманітні апарати й вироби захищають від корозії термопластичними полімерами – поліетиленом, поліпропіленом, поліізобутиленом, епоксидними сполуками, фторопластами, поліамідами, полівінілбутиралем та ін. (табл. 5.5). Листові полімерні матеріали наносять на поверхню наклеюванням, а суспензії і дрібнодисперсні порошки або розчини – газовим або вихровим розпиленням.

Таблиця 5.5 – Вихідні мономері та ланцюг, що повторюється, деяких високомолекулярних сполук

<i>Полімер</i>	<i>Вихідний мономер</i>	<i>Ланцюг, що повторюється</i>
Поліетилен	$CH_2 = CH_2$	$-CH_2 - CH_2 -$
Поліпропілен	$CH_3 - CH = CH_2$	$-CH - CH_2 -$ CH_3
Поліізобутилен	$(CH_3)_2 - C = CH_2$	CH_3 $-C - CH_2 -$ CH_3
Полівінілхлорид	$CH_2 = CHCl$	$-H_2C - CH -$ Cl
Полістирол	$CH_2 = CH - C_6H_5$	$-CH_2 - CH -$ C_6H_5
Фторопласт-3 (трифторхлоретилен)	$CF_2 = CFCl$	$-CF_2 - CFCl -$
Фторопласт-4 (тетрафторетилен)	$CF_2 = CF_2$	$-CF_2 - CF_2 -$

Газове напилення полягає в нанесенні порошку поліетилену на нагріту до 430 К поверхню, що вкрита ґрунтом з полівінілбутиральних лаків, а при вихровому способі поверхню нагрівають до 520...620 К, тому поліетилен розплавляється, утворюючи суцільне полімерне покриття. Плівки поліамідів, нанесені газовим або вихровим розпиленням, мають високу адгезію до металу, міцність, стійкість до багатьох агресивних середовищ.

Покриття з фторопласту-3 стійкі до кислот, розчинів солей, тому к застосовують для захисту апаратури при виробництві хлорпохідних та апаратури для зберігання особливо чистих матеріалів. Плівки з фторопласту-4 стійкі у морській воді, розчинах лугів, мінеральних кислот, окрім олеуму і концентрованої нітратної кислоти. Вони мають високі електроізоляційні та механічні властивості. Хімічна стійкість до кислот і лугів притаманна хлоркаучуковим покриттям.

5.5.3 Еластомерні покриття

Захист від корозії хімічних апаратів, трубопроводів, ємностей для перевезення і зберігання хімічних продуктів гумою або ебонітом називається *гумуванням*. Апарати, що експлуатують в умовах струсів, ударів, різких коливань температур, гумують м'якими резинами, які містять 2...4% сульфур, а апарати, що працюють при постійній температурі та під впливом механічних навантажень, – твердими резинами (ебонітами). Застосовують і комбіновані футеровки з гуми та ебоніту.

Покриття наносять пришаруванням до поверхні виробів сирової гумової суміші з наступною вулканізацією. Для гумування найчастіше застосовують гуми і ебоніти на основі природного або синтетичних бутадієн-стирольного, бутадієн-нітрильного, бутил-каучуку, хлоропренових і флуорвмісних каучуків (табл. 4.6). Такі покриття стійкі до хлоридної, фторидної, етанової, лимонної кислот будь-якої концентрації до температури 340 К, до лугів, нейтральних розчинів солей, до сульфатної (50 %) і фосфатної (75 %) кислот, але вони руйнуються сильними окисниками (концентрованою нітратною та сульфатною кислотами).

В окремих випадках для формування еластомерних покриттів застосовують *штучні латекси* – водні дисперсії бутадієн-стирольних, хлоропренових, карбоксилатних та інших каучуків. До складу таких композицій додають вулканізуючі агенти, наповнювачі, пластифікатори, загущувачі, піногасники та інші компоненти, що дозволяє штучним латексам тверднути на повітрі або при незначному нагріванні з утворенням щільних, добре адгезованих еластичних плівок.

Таблиця 5.6 – Характеристика синтетичних каучуків

<i>Назва</i>	<i>Вихідні мономери</i>	
Бутадієновий (СКБ)	Бутадієн $CH_2 = CH - CH = CH_2$	
Бутадієн-стирольний (СКС)	Бутадієн $CH_2 = CH - CH = CH_2$	Стирол $CH_2 = CH$ C_6H_5
Ізопреновий	Ізопрен $CH_2 = C - CH = CH_2$ CH_3	
Бутадієн-нітрильний (СКН)	Бутадієн $CH_2 = CH - CH = CH_2$	Акрилонітрил $CH_2 = CH - CN$
Хлоропреновий (наїрит)	Хлоропрен $CH_2 = C - CH = CH_2$ Cl	
Бутилкаучук	Ізопрен $CH_2 = C - CH = CH_2$ CH_3	Ізобутилен $CY_2 = C - (CH_3)_2$
Силіконовий (СКТ)	Силіційорганічна сполука R $HO - Si - OH$ R	

5.5.4 Покриття мастилами та пастами

Захисні мастила і паста мають ряд переваг перед іншими покриттями. Їх легко наносити на поверхню виробів або видаляти з неї, вони мають невелику вартість. Застосовують ці покриття для захисту металевих виробів при зберіганні в закритих приміщеннях і на відкритих майданчиках, а деякі мастила – і у вологій атмосфері, що містить CO_2 , SO_2 та інші гази.

Механізм захисної дії мастил полягає в створенні на поверхні виробу тонкого захисного шару, що перешкоджає проникненню агресивного середовища до поверхні металу.

Рідкі мастила виготовляють з мінеральних масел (авіаційного, трансформаторного, машинного та інших) з введенням до їх складу інших сполук (парафіну, мила, жирних кислот, натрій нітрату (III) тощо). Наприклад, мастило ДО-17 містить дев'ять компонентів, кожний з яких виконує певну функцію.

Захисні паста виготовляють із суспензій мінерального воску (церезину), парафіну, каучуку, поліізобутилену в уайт-спириті та наносять на вироби тампоном або розпиленням. Для захисту поверхні виробу від перегною до складу паст вводять фунгіциди.

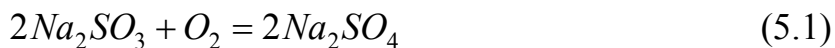
5.6 Зниження агресивності середовища

Такий спосіб захисту доцільно застосовувати для металоконструкцій, що контактують з обмеженим об'ємом корозійного середовища, яке має відносно сталий склад. При цьому мету досягають шляхом зниження концентрації агресивного компоненту або додавання до середовища речовин, що суттєво зменшують швидкість корозії.

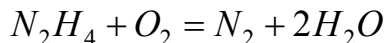
5.6.1 Видалення корозійно-активних агентів

Кисень та інші окисники, присутні в агресивному середовищі, виконують роль деполяризаторів катодної реакції, тому їх вміст впливає на швидкість корозії. При корозії з кисневою деполяризацією агресивність середовища можна зменшити видаленням кисню, тобто *деаерацією* за рахунок:

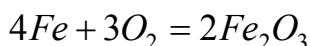
- обробки середовища хімічними реагентами (відновниками), що не оборотно зв'язують кисень, наприклад, натрій сульфат (IV):



або гідразин:



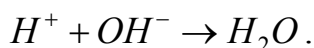
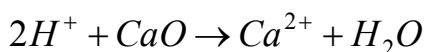
- фільтрування води через речовини, що здатні окиснюватись киснем, наприклад, органічні сполуки, гарячі залізні стружки:



- використання фізичних методів – термообробки (кип'ятіння) або барботажу інертних газів, вакуумування.

Зазначені способи, незважаючи на їх трудомісткість, широко застосовують для підготовки води на атомних і теплових електростанціях, для зниження концентрації кисню до 0,05...0,1 мг/л залежно від матеріалу конструкцій та допустимої швидкості корозії.

В кислих середовищах, у яких зростає імовірність корозії з водневою деполяризацією, зменшення концентрації гідроген-іонів досягають їх нейтралізацією додаванням негашеного вапна або лугів:



Важливою складовою будь-якого середовища, що значною мірою зумовлює його технологічні властивості і корозивність, є карбон діоксид, який при розчиненні утворює слабку кислоту $CO_2 \cdot H_2O$ й аніони HCO_3^- і HCO_3^{2-} . Видалення CO_2 здійснюють барботаж вільного від нього повітря, що створює градієнт парціального тиску, вакуумування, термічні дегазатори з використанням перегрітої пари або хімічну нейтралізацію.

Крім того, з води видаляють солі її дистиляцією або пропусканням через іонообмінні мембрани та смоли, де аніони, що входять до її складу, заміщуються на іони OH^- , а катіони – на H^+ . Знесолена вода повинна мати питомий електричний опір більший 10^5 Ом·м. Така вода використовується в охолоджувальних

системах прискорювачів, в електровакуумних пристроях при виробництві напівпровідникових матеріалів.

5.6.2 Інгібітори корозії

Найбільш поширений спосіб захисту від корозії шляхом додавання до складу агресивного середовища речовин, що знижують швидкість або повністю виключають корозійний процес, не змінюючи суттєво концентрацію корозивних реагентів, називають *інгібіруванням*, а хімічні сполуки, що вводять з цією метою до складу середовища у достатній кількості, – *інгібіторами корозії*.

Концентрація інгібіторів залежить від складу і властивостей середовища, його температури та інших чинників, але не повинна бути значною. Ефективність дії інгібітора характеризують *ступенем захисту* $Z(\%)$ і *коефіцієнтом гальмування* у (*інгібіторним ефектом*), які визначають так:

$$Z = [(k_0 - k_1) / k_0] \cdot 100; \quad (5.2)$$

$$\gamma = k_0 / k_1, \quad (5.3)$$

де k_0 і k_1 – показники швидкості корозії у середовищі без інгібітора та в його присутності відповідно.

Захисна концентрація інгібітора – це та мінімальна межа, досягнення якої забезпечує гальмування корозійного процесу. Приклади захисних концентрацій деяких неорганічних інгібіторів наведено у таблиці 5.7.

Таблиця 5.7 – Захисні концентрації (c_3) неорганічних інгібіторів корозії вуглецевої сталі у розчині Na_2SO_4 з концентрацією 0,05 моль/л

Інгібітор	c_3 , моль/л	Інгібітор	c_3 , моль/л
Na_2CrO_4	0,062	Na_2CO_3	0,075
$K_2Cr_2O_7$	0,068	$NaHCO_3$	0,357
Na_2MoO_4	0,068	Na_3PO_4	0,026
$NaVO_3$	0,245	Na_2HPO_4	0,055
$KMnO_4$	0,126	NaH_2PO_4	Не захищає
$NaNO_2$	0,145	Na_2SiO_3	0,021
$NaOH$	0,125	C_6H_5COONa	0,210

Інгібітори за хімічних складом поділяють на *неорганічні* та *органічні*, а за природою – на *іонні*, що дисоціюють у розчинах з утворенням відповідних іонів (наприклад, катіонний – катапін, аніонний – тіосечовина), та *молекулярні* (уротропін), які не розпадаються на іони.

За механізмом захисної дії інгібітори поділяють на *катодні*, *анодні* та *катодно-анодні*, або *змішаної дії*. Механізм дії інгібіторів полягає в їх адсорбції на поверхні металу за рахунок сил електростатичної (іони або полярні молекули), специфічної (поверхнево-активні та молекулярні речовини), хімічної (за рахунок утворення валентних зв'язків) взаємодії, або при одночасному впливі різних сил. При цьому інгібітори або утворюють плівку на поверхні металу, яка ізолює останній від середовища, виявляючи *блокуючий ефект*, або змінюють будову ПЕШ і, як наслідок, кінетику електродних реакцій, – *енергетичний ефект*, або здійснюють водночас блокуючий і енергетичний ефекти.

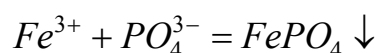
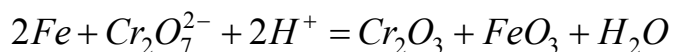
Катодні інгібітори – речовини, що гальмують окремі стадії катодного процесу. Так, продукти катодної реакції (зокрема гідроксид-іони) можуть зменшувати швидкість руйнування металу за рахунок утворення на його поверхні важкорозчинних плівок гідроксидів особливо у нейтральних та слаболужних середовищах. При додаванні катіонів металів, схильних до утворення таких сполук (іонів цинку та кальцію), на поверхні металу швидко формується шар гідроксидів, які заважають доступу кисню. Наприклад, при введенні в середовище цинк хлориду або сульфату швидкість корозії значно знижується внаслідок утворення нерозчинного цинк гідроксиду, що осаджується на поверхні металу та перешкоджає його контакту з компонентами середовища. У присутності органічних речовин (наприклад, амінів) на поверхні металу утворюються адсорбційні або фазові плівки, які ускладнюють або припиняють доступ кисню і зменшують поверхню катодних ділянок. Для гальмування катодної реакції використовують також речовини, що хімічно зв'язують деполаризатор, наприклад, Na_2SO_3 (див. реакцію 5.1), який не відносять до інгібіторів корозії.

Для гальмування процесів корозії з водневою деполаризацією застосовують інгібітори, які здатні підвищувати перенапругу виділення водню (напри-

клад, $Bi_2(SO_4)_3$, As_2O_3).

Анодні інгібітори – речовини, що гальмують процес іонізації металу за рахунок:

- утворення за їх участю (біхромати, хромати, фосфати) на поверхні металу тонких ($\sim 0,01$ мкм), найчастіше оксидних, плівок, що перешкоджають переходу іонів металу до розчину:



- підвищення потенціалу металу та переходу його до пасивного стану, наприклад, у присутності інгібіторів-окисників (нітратів (III)) потенціал заліза зростає на 0,7 В, завдяки чому метал пасивується;

- адсорбції деяких органічних речовин на активних ділянках поверхні металу, що може приводити до підвищення енергії іонізації або зменшення площі анодної реакції.

Анодні інгібітори відносять до небезпечних, оскільки при їх недостатній концентрації метал може не перейти до пасивного стану, особливо в присутності іонів-активаторів, і тоді швидкість корозії зростає.

Катодно-анодні інгібітори (наприклад, KI, KВt у розчинах кислот) гальмують водночас анодний і катодний процеси за рахунок утворення на поверхні металу адсорбційного шару без зміни механізму розчинення металу.

Механізм дії та тип інгібітора можна визначити з аналізу діаграм Еванса (див. рис. 3.4). Якщо при застосуванні інгібітора гальмується переважно катодна реакція, то нахил катодної гілки $I-E$ залежності збільшується (зростає опір АЕУД/), а потенціал корозії зсувається у негативному напрямку. Якщо до розчину додано анодний інгібітор, зростає нахил анодної гілки $I-E$ залежності, а потенціал корозії стає більш позитивним. Катодно-анодний інгібітор майже не зсуває потенціал корозії, але швидкість її знижується внаслідок зростання опору обох реакцій.

Органічні інгібітори (високомолекулярні спирти, аміни, амідни) знижують швидкість корозії апаратури у кислих середовищах за рахунок адсорбції на по-

верхні металу й уповільнення розряду гідроген-іонів. Оскільки ці інгібітори адсорбуються тільки поверхнею металу, а не продуктами корозії, їх використовують при очищенні виробів з металів і сплавів від оксидів, іржі, окалини, які розчиняються при кислотному травлінні без помітного руйнування металу (видалення накипу з котельних установок та іншого теплоенергетичного обладнання, травління залізних труб, для захисту від корозії холодильних установок, електролізерів, цистерн, резервуарів та іншого обладнання).

Для протикорозійного захисту виробів з металів і сплавів, що експлуатуються на повітрі, застосовують інгібітори атмосферної корозії (*контактні* та *леткі*). *Контактні* інгібітори – натрій нітрат (Ш) і бензоат – захищають чорні метали, хром, нікель, цинк, а гексаметилендіамін хромат – чорні та кольорові метали. Такі інгібітори використовують для консервації деталей і вузлів обладнання та механізмів шляхом нанесення на деталі або введенням до складу масел і мастил.

Леткі інгібітори – дициклогексиламін нітрат (Ш), циклогексиламін карбонат та інші – захищають від корозії вироби з чавуну, сталі, нікелю, хрому, алюмінію, фосфатовані та окисдовані метали. Їх можна використовувати у вигляді порошку або наносити на пакувальний папір, картон, тканини зі спиртового розчину.

5.7 Електрохімічний захист

Швидкість корозії металу значною мірою залежить від електродного потенціалу, тому якщо зсунути його в негативному напрямку до зони „імунітету» на діаграмі Пурбе (див. рис. 3.1, зона I або III), то метал стає термодинамічно стійким. При позитивних значеннях потенціалу метал можна перевести до пасивного стану, і його корозійне руйнування також практично припиниться (зона Ш на рис. 3.1). Тому електрохімічний захист полягає в катодній або анодній поляризації металевої конструкції від джерела постійного струму або короткозамкненого електрода-протектора. Залежно від типу поляризації електрохімічний захист поділяють на *катодний* та *анодний*.

5.7.1 Катодний захист

Катодний захист здійснюють підключенням металоконструкції до негативного полюсу джерела постійного струму {захист зовнішнім струмом) або до металу з більш негативним потенціалом {протекторний захист). В цих умовах метал, що захищають, відіграє роль катода, і на його поверхні перебігає процес відновлення деполяризатора, а електрони, потрібні для цього, надходять від зовнішнього джерела. При катодному захисті зовнішнім струмом (рис. 5.10) позитивний полюс джерела приєднують до допоміжного електрода (анода-заземлювача), який виготовляють з нерозчинних матеріалів (графіт, магнетит, феросиліцид) або розчинного металевого брухту. Останній періодично потрібно відновлювати, оскільки він окислюється і руйнується. Потенціал захищуваного металу вимірюють відносно електрода порівняння (у водних розчинах для цього здебільшого використовують аргентумхлоридний електрод: $E^0 = 0,201$ В, а у ґрунті – купрумсульфатний: $E^0 = 0,32$ В).

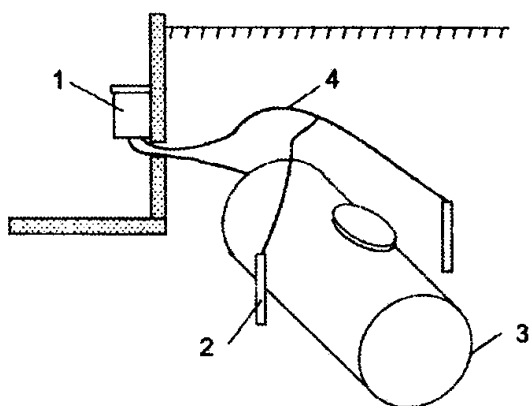


Рисунок 5.10 – Схема катодного захисту зовнішнім струмом:

1 – джерело постійного струму; 2 – аноди-заземлювачі; 3 – об'єкт захисту; 4 – електричні контакти

Значення захисного потенціалу (табл. 5.8) є вирішальним для процесу катодного захисту, оскільки для амфотерних металів (свинець, алюміній) при більш негативних потенціалах виникає небезпека утворення розчинних комплексних сполук у присутності гідроксидіонів, які утворюються при відновленні кисню в катодній реакції.

Таблиця 5.8 – Потенціали захисту металів у ґрунті та воді відносно купрумсульфатного електрода

Метал	Потенціал, В
Залізо та сталь	-0,85
Свинець	-1,2...-0,6
Алюміній	-1,2...-0,9
Мідь	-0,2

Для інших технічних металів, особливо при корозії з водневою деполяризацією, можливе інтенсивне виділення водню, що загрожує наводнюванням та погіршенням, внаслідок цього, механічних властивостей металу (підвищенням небезпеки міжкристалітної корозії). Тому для кожного металу потрібно підтримувати інтервал захисних потенціалів за рахунок поляризації струмом, густина якого залежить від складу корозійного середовища (табл. 5.9) та стану (ступеня шорсткості) поверхні.

Катодний захист застосовують для металевих виробів, що знаходяться у ґрунті (підземні водо-, нафто- та газопроводи; телефонні кабелі; сталеві сваї; сховища нафти та паливних матеріалів) і морській воді, а також для апаратури хімічних та інших підприємств (холодильники, конденсатори, теплообмінники тощо). Інколи його використовують разом з органічними покриттями, тоді густину струму знижують, оскільки захисний потенціал необхідно підтримувати тільки в місцях дефектів покриття. Наприклад, при використанні бітумних покриттів густина катодного струму становить лише 0,1-1 мА/м², а епоксидних та поліетиленових – всього 0,01...0,1 мА/м². Але в цих умовах слід застосовувати покриття, стійкі до залуження середовища та міцно зчепленні з основою, бо при перезахисті можливе виділення водню та відшарування покриття.

Таблиця 5.9 – Густина катодного струму для захисту сталі від корозії

Тип середовища	Густина струму, А/м ²
Ґрунт	0,01...0,5
Прісна вода	0,02...0,05
Морська вода	0,05...0,15
Морська вода проточна	0,15...0,30
Сульфатна кислота (гаряча)	400

Кількісними характеристиками катодного захисту є *захисний ефект*

$$Z = \frac{k_m^0 - k_m^1}{k_m^0} \cdot 100\%, \quad (5.4)$$

де k_m^0 і k_m^1 – масові показники корозії металу за відсутності захисту та при його використанні відповідно;

та коефіцієнт захисної дії k_3 , який характеризує зменшення корозійних втрат на одиницю значення захисного струму:

$$k_3 = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_1}{j_k}, \quad (5.5)$$

де Δm_0 і Δm_1 – втрата маси металу, г, без захисту та з його застосуванням відповідно; j_k – густина катодного струму, А/м².

5.7.2 Протекторний захист

Протекторний захист здійснюють підключенням захищуваного об'єкта безпосередньо до анодного протектора, внаслідок чого створюється гальванічний елемент (рис. 5.11). Електрони, що вивільняються при іонізації протектора, переміщуються до катода, на поверхні якого за їх участю перебігає реакція відновлення деполяризатора. Протектори виготовляють з металів, що мають негативні електродні потенціали і не схильні до пасивації, наприклад, магнію, цинку та їх сплавів. Протектор працює ефективно, якщо перехідний опір між ним і корозійним середовищем малий. Для додаткового запобігання пасивації аноди розміщують у шихті (суміші глини та натрій і кальцій сульфатів) з додаванням хлорид-іонів, які забезпечують стабільний струм в елементі.

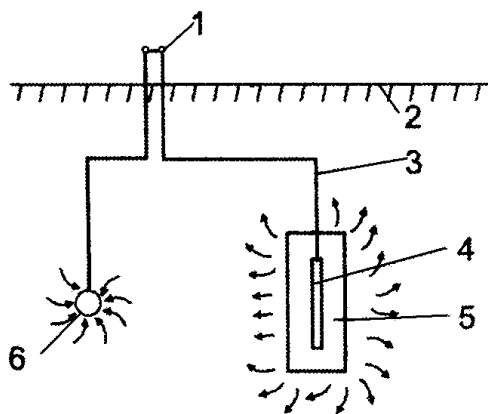


Рисунок 5.11 – Схема протекторного захисту: 1 – комутатор; 2 – рівень ґрунту; 3 – ізолюваний дріт; 4 – анодний протектор; 5 – засипка шихтою; 6 – об'єкт захисту

Умови використання протекторного захисту залежать від багатьох чинників. Велике значення має співвідношення розмірів анодів та захищуваного об'єкта (площа протектора повинна становити 0,2...0,5% від площі конструкції), а також їх взаємне розташування (необхідна рівномірна вертикальна закладка протекторів). Зона дії протекторного захисту залежить від

наявності захисних покриттів на поверхні металу, складу ґрунту, блукаючих струмів і становить 1...70 м. Використання протекторного захисту є ефективним

для підземних споруд, які експлуатують у ґрунтах з питомим електричним опором не більше 50 Ом·м, якщо:

- блукаючі струми відсутні або малі та не викликають підвищення потенціалу металу більш ніж на 0,1 В;
- захисний струм не перевищує 10 мА/м².

Ефективність протекторного захисту оцінюють показниками:

■ *теоретичною струмошіддачею* протектора – величиною, зворотною до його електрохімічного еквіваленту:

$$k_T = \frac{zF}{M}, \quad (5.5)$$

де z – число електронів, що вивільняються при окисненні протектора, M – атомна маса металу протектора, г/моль;

■ *практичною струмовіддачею*:

$$k_{np} = \frac{It}{\Delta m_{np}}, \quad (5.6)$$

де I – струм, що протікає при роботі протектора (захисний струм), А; t – тривалість роботи, с; Δm_{np} – втрата маси протектора, г;

■ *коефіцієнтом корисної дії протектора* (ККД):

$$ККД = \frac{k^{np}}{k^{\tau}} \cdot 100\%; \quad (5.7)$$

■ *захисним ефектом* Z (5.4) та *коефіцієнтом захисної дії* k_3 (5.5).

Досвід практичного застосування протекторного захисту свідчить, що його використання є доцільним та ефективним для таких об'єктів: резервуарів та трубопроводів рідких газів, зв'язаних з металевими комунікаціями; ділянок сталевих трубопроводів; міських кабелів зв'язку, електричних силових кабелів з металевою оболонкою без захисних покриттів; підземних резервуарів та ємностей, сталевих свай; підводних частин кораблів, особливо поблизу ходового гвинта, який виготовляють з мідних сплавів, що зумовлює небезпеку контактної корозії сталевих частин корпусу; внутрішніх поверхонь нафтових танкерів

при їх заповненні морською водою (баластом), нафтових та бензинових цистерн, цистерн для гарячої води, кожухів конденсаторів.

Ефективність катодного захисту зростає, якщо його використовувати разом із захисними органічними покриттями.

5.7.3 Анодний захист

Анодний захист застосовують тільки для металів і сплавів, здатних переходити у пасивний стан, та здійснюють підключенням об'єкта до позитивного полюсу джерела постійного струму (рис. 5.12) або до металу з більш позитивним потенціалом (катодного протектора). При цьому потенціал металу, який захищають, має зсуватися у бік стійкого пасивного стану (див. рис. 3.1, зона III). Необхідними елементами анодного захисту є катод-заземлювач, електрод порівняння, джерело струму та пристрій регулювання потенціалу.

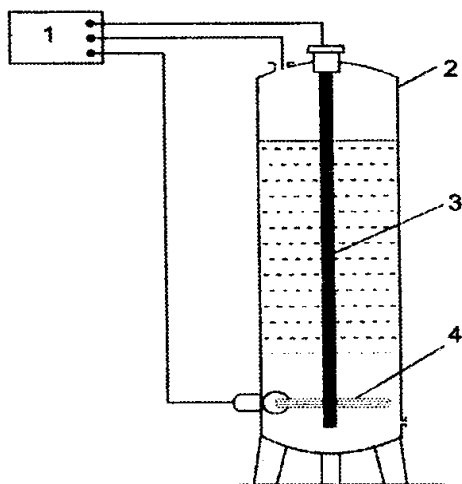


Рисунок 5.12 – Схема анодного захисту: 1 – джерело струму (регулятор потенціалу); 2 – об'єкт захисту; 3 – катод; 4 – електрод порівняння

Католи-заземлювачі повинні мати високу стійкість у корозійному середовищі, тому вибір їх матеріалу залежить від складу останнього. Окрім платини, застосовують хромонікелеві сталі (для кислот), кремністий чавун (для розчинів неорганічних солей, сульфатної кислота), нікель (для лужних середовищ), латунь, молібден, феросиліцій, манган діоксид, магнетит, плюмбум діоксид. Кількість катодів, їх розміри та відстань від поверхні конст-

рукції мають забезпечувати рівномірний розподіл анодного струму. При організації анодного захисту враховують такі загальні принципи:

- співвідношення площі поверхні, що захищають, та катода становить $10^3 \dots 10^4$;
- захищуваний метал повинен мати зону стійкого пасивного стану більшу за 50 мВ;

- через поверхню конструкції електричний струм має перетікати вільно, що гарантує його доступ до кожного елемента конструкції, який контактує з агресивним середовищем;

- середовище повинно мати сталий склад та високу електропровідність.

Ефективність анодного захисту оцінюють *коефіцієнтом захисту* K_3 :

$$K_3 = \frac{j_{кор}}{j_{пас}}, \quad (5.9)$$

де $j_{кор}$ – густина струму корозії металу без захисту; $j_{пас}$ – густина струму у стані повної пасивності.

Анодний захист використовують для зниження загальної корозії, але при правильному виборі інтервалу захисних потенціалів можна запобігати і деяким місцевим видам корозії: селективній корозії фериту, міжкристалітній корозії та корозійному розтріскуванню сталі 2Х12Н9Т, пітінговій – 1Х18Н9Т та ін.

Анодний захист застосовують у таких випадках: для вуглецевих сталей у середовищі рідких мінеральних добрив; для автоклавів з вуглецевої сталі при лужній варці целюлози; вуглецевих та легованих сталей у концентрований сульфатній кислоті; титану, цирконію при роботі в сильно агресивних середовищах. Його використовують також з метою зниження забруднень агресивного середовища продуктами корозії.

Основним недоліком анодного захисту є велика вартість устаткування і необхідність безвідмовної роботи складної контрольно-вимірювальної апаратури для підтримки захисного потенціалу у досить вузькому інтервалі, аби знизити імовірність пітінгоутворення або перепасивації.

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1.	ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ.....	3
1.1	Основна термінологія.....	3
1.2	Класифікація корозійних процесів.....	4
1.3	Показники швидкості корозії.....	8
РОЗДІЛ 2.	МЕТАЛИ.....	12
2.1	Структура металів	13
2.2	Хімічні властивості металів.....	15
2.3	Гальванічні елементи.....	19
РОЗДІЛ 3.	ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ.....	26
3.1	Основні причини корозії.....	26
3.2	Діаграми E -рН (діаграми Пурбе).....	27
3.3	Механізм виникнення електрохімічної корозії.....	29
3.4	Катодні реакції корозійного процесу.....	32
3.4.1	Воднева деполяризація.....	32
3.4.2	Киснева деполяризація.....	34
3.5	Внутрішні фактори корозії.....	36
3.5.1	Природа металу.....	37
3.5.2	Пасивація металів.....	37
3.5.3	Склад і структура металів і сплавів.....	41
3.6	Зовнішні фактори.....	43
3.6.1	Значення рН середовища.....	43
3.6.2	Концентрація розчиненого кисню.....	45
3.6.3	Іонний склад і концентрація електроліту.....	47
3.6.4	Температура середовища.....	49
3.6.5	Механічні навантаження.....	50
РОЗДІЛ 4.	КОРОЗІЯ В УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ.....	52
4.1	Підземна корозія.....	52
4.2	Біологічна корозія.....	54
4.3	Пітингова корозія.....	55
4.4	Міжкристалітна корозія.....	58
4.5	Контактна корозія.....	59
4.6	Щілинна корозія.....	61
РОЗДІЛ 5.	ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ.....	63
5.1	Класифікація засобів захисту.....	63
5.2	Рациональне конструювання.....	66
5.3	Легування металів.....	68
5.3.1	Загальні принципи легування.....	68
5.3.2	Вплив легуючих компонентів на пасивацію сплавів.....	69
5.3.3	Корозійностійкі сталі.....	72
5.4	Захисні покриття.....	75
5.4.1	Покриття неорганічні.....	76
5.4.2	Хімічні покриття.....	80

5.4.3	Гальванохімічні покриття.....	81
5.5	Захисні органічні покриття.....	82
5.5.1	Лакофарбові покриття.....	82
5.5.2	Покриття полімерами.....	86
5.5.3	Еластомерні покриття.....	87
5.5.4	Покриття мастилами та пастами.....	89
5.6	Зниження агресивності середовища.....	89
5.6.1	Видалення корозійно-активних агентів.....	89
5.6.2	Інгібітори корозії.....	91
5.7	Електрохімічний захист.....	94
5.7.1	Катодний захист.....	95
5.7.2	Протекторний захист.....	97
5.7.3	Анодний захист.....	99
	Список джерел.....	101

СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М. : Химия, 1976. – 432 с.
2. Томашов Н. Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М. : Металлургия, 1973. – 167 с.
3. Розенфельд Ф. И. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / Ф. И. Розенфельд. – М. , 1987. – 167 с.
4. Сахненко М. Д. Основи теорії корозії та захисту металів / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок. – Харків : ХПИ, 2005. – 240 с.
5. Жуков А. П. Основы металловедения теории коррозии / А. П. Жуков, А. И. Малахов. – М. : Металлургия, 1991. – 124 с.
6. Авдеєнко А. П. Корозія та захист металів : навч.-метод. посіб. / А. П. Авдеєнко, О. Є. Поляков, Ю. П. Холмовой. – Краматорськ : ДДМА, 2008. – 235 с.

Навчальне видання

НЕСТЕРЕНКО Сергій Вікторович

Конспект лекцій

з дисциплін

«ЕЛЕКТРОХІМІЯ І ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ»

*для студентів 3–5 курсів денної і заочної форм навчання
за напрямками підготовки 6.060101 – Будівництво,
6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси)*

*(фахові спрямування «Водопостачання та водовідведення», «Теплопостачання
та вентиляція»)*

Редактор *О. В. Михаленко*

Комп'ютерне верстання *Є. Г. Панова*

План 2013, поз. 32Л

Підп. до друку 17.12.2013 р.
Друк на ризографі
Зам. №

Формат 60×84/16
Ум. друк. арк. 3,9
Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002
Електронна адреса: rektorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 5328 від 11.04.2017 р.